ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B: CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



29. BAND HEFT 2 JUNI 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. H. Geib und *C. W. R. Steacie*, Austauschreaktionen mit *D*-Atomen. (Mit 2 Figuren und 4 Tabellen.) (Eingegangen am 9. 5. 35.)

J. Arvid Hedvall und *Rolf W. Pauly*, Die Auflösungsgeschwindigkeit von Seignettesalz beim „elektrischen Curiepunkt“. (Eingegangen am 22. 5. 35.)

J. C. Ghosh, *D. S. Narayanmurti* und *N. K. Roy*, Die photochemische Oxydation von Mandelsäure durch Methylenblau unter Verwendung von Uranylnitrat als Photosensibilisator. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 2. 35.)

W. Jost und *A. Widmann*, Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium I. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 5. 35.)

Studien zum RAMAN-Effekt[1]).

Mitteilung XLII. Die RAMAN-Spektren von Naphthalin und seinen Monoderivaten.

Von

H. Gockel.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 35.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Naphthalin und seinen Monoderivaten $C_{10}H_7 \cdot X$ mit $X = OH$, CH_3, CN, SH, Cl, Br in α- sowohl als β-Stellung und mit $X = F$ in α-Stellung mitgeteilt und kurz diskutiert. Ferner werden die RAMAN-spektren einiger aliphatischer Bromide angegeben.

An Naphthalin und seinen Derivaten haben bisher beobachtet: An Naphthalin selbst: PETRIKALN-HOCHBERG (geschmolzen und in Benzol gelöst), DADIEU-KOHLRAUSCH (in CCl_4 gelöst), BÄR (am Kristallpulver) (Literatur in S.R.E.[2]), S. 337), ferner ZIEMECKI[3]) (geschmolzen); weiter ZIEMECKI an α- und β-Methylnaphthalin sowie α- und β-Chlornaphthalin; endlich DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E., S. 337) und ZIEMECKI an α-Bromnaphthalin. Sonstige Beobachtungen, abgesehen von solchen an hydriertem Naphthalin und an α-Naphthylisocyanat liegen meines Wissens nicht vor. Es erschien wünschenswert, diese Systematik einerseits möglichst zu vervollständigen, andererseits gewisse bestehende Unstimmigkeiten zu bereinigen.

Es wurden daher alle bisherigen Beobachtungen wiederholt und ergänzt durch die Neumessungen an α- und β-Naphthol ($X = OH$ in $C_{10}H_7 \cdot X$), α-Fluornaphthalin ($X = F$), α- und β-Naphthonitril ($X = CN$), α- und β-Thionaphthol ($X = SH$) und β-Bromnaphthalin ($X = Br$). Die Aufnahmetechnik war die im Grazer Laboratorium übliche, die Apparatur die bereits von H. C. CHENG[4]) verwendete. Wenn irgend möglich, wurden Aufnahmen mit und ohne Filterung

[1]) Mitteilung 41: KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340. [2]) S.R.E. SMEKAL-RAMAN-Effekt von KOHLRAUSCH, K. W. F. Springer 1931. [3]) ZIEMECKI, S., Z. Physik **78** (1932) 123. [4]) CHENG, H. C., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293.

des erregenden Quecksilberlichtes zur Sicherung der Zuordnung gemacht. Doch waren diesbezüglich ziemliche Schwierigkeiten vorhanden, da die meisten der Substanzen lichtempfindlich und teilweise fluorescent waren. Es scheint in dieser Hinsicht sehr auf die Provenienz der Chemikalien anzukommen. Während z. B. Ziemecki mit einem Schuchardtschen α-Methylnaphthalin ohne weiteres im Violett arbeiten konnte, war dies hier mit einem Präparat von Fraenkel-Landau trotz mehrfacher Vakuumdestillation und mehrmaligem Wechsel der Substanz während der Aufnahme ausgeschlossen; umgekehrt hat sich das β-Methylnaphthalin von Fraenkel-Landau verhältnismässig gutmütig verhalten, während Ziemecki mit einem Schuchardtschen Präparat überhaupt nicht, mit einem Kahlbaumschen nur schlecht arbeiten konnte. Dafür war sein von Kahlbaum geliefertes α-Bromnaphthalin lichtbeständig und fluorescenzfrei, während das hier verwendete Präparat von Fraenkel-Landau sogar im gefilterten Licht starken Untergrund gab. Die Entfernung solcher Fluorescenz ist ziemlich aussichtslos. Würde man die Kosten einer sorgfältigen Selbstherstellung unter möglichster Vermeidung aller Infektion durch fluorescente Bestandteile nicht zu fürchten haben, so liesse sich wahrscheinlich noch vieles an der Güte der Spektralaufnahmen verbessern.

Die Zahlenergebnisse der Versuche sind im Anhang zusammengestellt. Als Vorversuche wurden die Spektren einer Anzahl aliphatischer Bromide aufgenommen; und zwar von 1. CH_2Br_2, 2. $C_2H_5 \cdot Br$, 3. $CH_3 \cdot CHBr_2$, 4. $CHBr_2 \cdot CHBr_2$, 5. $CBr_3 \cdot CBr_3$, 6. $C_3H_7 \cdot Br$, 7. $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, 8. $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Die Ergebnisse von Nr. 1 Methylenbromid, Nr. 3 1,1-Dibromäthan, Nr. 4 symmetrisches Tetrabromäthan, Nr. 5 Hexabromäthan und Nr. 7 1,2-Dibrompropan wurden in den Anhang aufgenommen, da sie teils neu sind (Nr. 5 und 7), teils Verbesserungen gegenüber den bisherigen Aufnahmen aufweisen.

Diskussion der Ergebnisse.

Das Spektrum des Naphthalins, des Stammkörpers dieser Substanzreihe, soll etwas eingehender besprochen werden, da seine genaue Kenntnis im Hinblick darauf wichtig ist, dass es sich um das einfachste kondensierte System handelt. In der folgenden Vergleichstabelle sind die Ergebnisse der bisherigen Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 1.
Vergleichstabelle zum Naphthalinspektrum.

Nr.	Petrikaln	Dadieu-Kohlrausch	Bär	Ziemecki	Gockel	Mittel
1	515 (5)	[505 (2)]	514	511 (3)	512 (5)	513 (5)
2	—	610 (0)	—	—	—	—
3	—	—	—	742 (2)	—	—
4	763 (4)	—	761	763 (3)	761 (5)	762 (5)
5	—	936 (0)	—	—	—	—
6	1029 (4)	1023 (2)	1025	1026 (3)	1026 (4)	1025 (4)
7	1157 (1)	1142 (0)	—	—	1153 ($^{1}/_{2}$)	1151 ($^{1}/_{2}$)
8	—	1245 (0)	—	—	1251 (0)	1248 (0)
9	—	—	—	1323 (0)	1323 (1)	1323 (1)
10	1381 (5)	1377 (4)	[1391]	1377 (10)	1379 (8)	1378 (8)
11	—	1412 (0)	—	—	—	—
12	1463 (3)	—	—	1460 (4)	1462 (4)	1462 (4)
13	1578 (3)	1573 (3)	—	1575 (4)	1572 (3)	1574 (3)
14	3063 (4)	[3046 (1 b)]	3068	3058 (4)	3062 (4 b)	3061 (4 b)
	$n = 14$ geschmolzen	$n = 26$ Lösung	$n = 9$ Krist. Pulv.	$n = 18$ geschmolzen	$n = 32$ geschmolzen	

Dazu ist zu bemerken: Die Frequenzen Nr. 2, 5, 11, die in CCl_4-Lösung gefunden wurden, konnten an der geschmolzenen Substanz nicht nachgewiesen werden; sie dürften nicht reell sein. Ebensowenig ist die Linie Nr. 3 reell; höchstwahrscheinlich handelt es sich um einen Rechenfehler; denn in Ziemeckis Spektrum kommt zwar $k-742(2)$ vor, wogegen $e-742$ fehlt, während umgekehrt zwar $e-763(3)$ auftritt, $k-763$ jedoch fehlt. Dass weiter die Linie 762 im Lösungsspektrum fehlt, rührt von der Überdeckung mit einer CCl_4-Linie her. Am Fusse der Tabelle ist die jeweilige Zahl n der verschobenen Streulinien angegeben, aus denen die Autoren das Naphthalinspektrum abgeleitet haben. Den in der letzten Spalte angegebenen Mittelwerten — nicht zur Mittelbildung verwendete Einzelwerte wurden in eckige Klammern gesetzt — dürfte ein grosses Mass an Sicherheit zukommen.

Das Naphthalinspektrum ist zusammen mit den Spektren der α- und β-Derivate in Fig. 1 für den Frequenzbereich unter 1600 cm^{-1} graphisch so dargestellt, dass sich die Derivatspektren nach oben und unten in der gleichen Reihenfolge der Substituenten — nur β-Fluornaphthalin fehlt — an das Spektrum des Stammkörpers anschliessen.

Aus dieser Figur ist in Bestätigung und Erweiterung der schon von Ziemecki aus weniger umfangreichen Beobachtungsmaterial gezogenen Schlüsse abzulesen, dass als ,,beständige", d. h. als im Stammkörper und im Monoderivat vorkommende Frequenzen des Naphthalins zu gelten haben: $\omega_1 = 1574\,(3)$, $\omega_2 = 1378\,(8)$, $\omega_3 = 1151\,(^1/_2)$, $\omega_4 = 1024\,(4)$, $\omega_5 = 513\,(5)$. Dazu kommt noch die CH-Valenzfrequenz 3061 und die sehr wahrscheinlich als CH-Deformations-

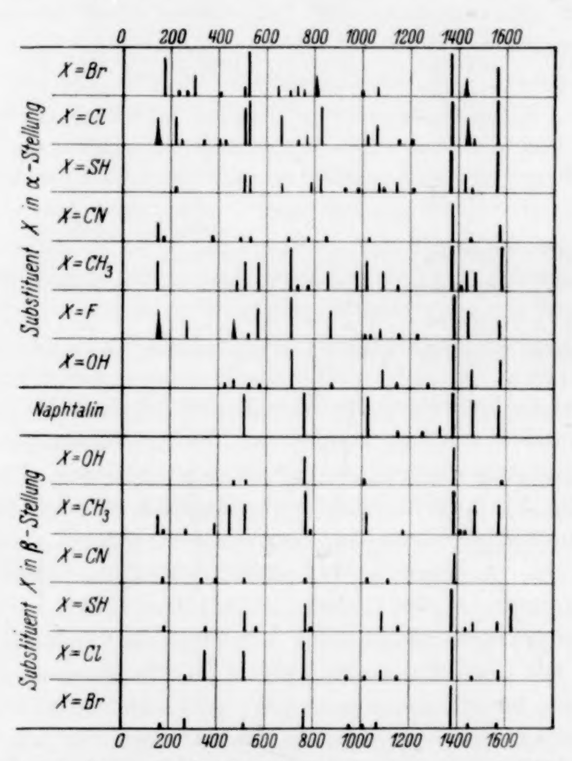


Fig. 1. Raman-Spektren des Naphthalins und seiner α- und β-Monoderivate.

frequenz anzusprechende Frequenz 1462 (4), deren Verhalten in den Derivaten jedoch weniger durchsichtig ist. Um den zahlenmässigen Vergleich zu ermöglichen, sind in Tabelle 2 die für ω_1 bis ω_5 geltenden Werte eingetragen, die bei Erregung durch *Hge* erhalten wurden. Um auch für die in Klammer hinzugesetzten relativen Intensitäten — die einzelnen Spektren mussten unter recht verschiedenen Bedingungen aufgenommen werden — vergleichbare Werte zu erhalten, wurde an-

genommen, dass die Frequenz $\omega_2 = 1378$ in allen Fällen gleiche Intensität (8) hätte, wenn die Aufnahmebedingungen dieselben gewesen wären; dieser Annahme entsprechend wurden die wirklich beobachteten Intensitäten korrigiert. In der ersten Spalte der Tabelle 2 sind die an Naphthalin selbst erhaltenen Werte eingetragen (Erregung durch *Hge*!); in den anderen Spalten die sowohl am α- als am β-Derivat gefundenen Zahlen, sowie das Mittel aus beiden. In der untersten Zeile sind Zahlenwerte für die Frequenz $\omega_6 = 762$ (5) eingetragen, die zwar für Derivate in β-Stellung „beständig" ist, nicht aber für α-Derivate, in denen sie entweder nach kleineren Werten verschoben ist, oder fehlt.

Tabelle 2.

Die in Naphthalin und seinen Monoderivaten „beständigen" Frequenzen.

$X =$	*H*	*OH*	*F*	CH_3	*CN*	*SH*	*Cl*	*Br*
in α-St.		1573 (3)	1571 (3)	1580 (4)	1574 (4)	1562 (4)	1563 (3)	1560 (4)
in β-St.		1584 (1)	fehlt	1575 (2)	—	1570 (1)	1576 (1)	1568 (1)
Mittel	1573 (3)	1578 (2)	1571 (3)	1577 (3)	1574 (4)	1566 (3)	1570 (2)	1564 (3)
in α-St.		1387 (8)	1385 (8)	1378 (8)	1380 (8)	1375 (8)	1377 (8)	1373 (8)
in β-St.		1386 (8)	fehlt	1384 (8)	1388 (8)	1383 (8)	1386 (8)	1383 (8)
Mittel	1382 (8)	1386 (8)	1385 (8)	1381 (8)	1384 (8)	1379 (8)	1382 (8)	1378 (8)
in α-St.		1146 (1/2)	1150 (0)	1145 (1/2)	—	1146 (1/2)	1148 (1/2)	—
in β-St.		—	fehlt	1168 (1/4)	—	1156 (1/2)	1150 (0)	—
Mittel	1149 (1/2)	1146 (1/2)	1150 (0)	1156 (1/2)	—	1151 (1/2)	1149 (1/4)	—
in α-St.		—	1012 (0)	1021 (2)	1023 (1)	—	1023 (1)	—
in β-St.		1012 (0)	fehlt	1015 (1)	1026 (1)	—	1017 (0)	1013 (0)
Mittel	1024 (4)	1012 (0)	1012 (0)	1018 (1 1/2)	1024 (1)	—	1020 (1/2)	1013 (0)
in α-St.		522 (1/2)	527 (0)	514 (2)	535 (1)	512 (1 1/2)	515 (3)	512 (1)
in β-St.		519 (1)	fehlt	514 (2)	512 (1/2)	513 (2 1/2)	515 (3)	512 (1)
Mittel	512 (5)	520 (3/4)	527 (0)	514 (2)	524 (3/4)	512 (2)	515 (3)	512 (1)
in β-St.	758 (5)	762 (6)	fehlt	766 (4)	767 (1/2)	764 (3)	766 (4)	762 (3)

An Regelmässigkeiten lassen diese Zahlen folgendes erkennen:

Die Frequenz $\omega_1 = 1574$ scheint mit zunehmendem Gewicht des Substituenten etwas abzunehmen; für eine völlig gesicherte Feststellung dieser Erscheinung wäre jedoch die Beobachtungsgenauigkeit zu vergrössern. Trifft die Behauptung zu, dann hätte man ein Analogon zur Substituentenempfindlichkeit[1]) der Benzolfrequenz um

[1]) Vgl. Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A., Mh. Chem. **63** (1933) 427.

1600 in den Monoderivaten. Alle Beobachtungen der Tabelle 2 stimmen aber darin überein, dass die Intensität von ω_1 in den β-Derivaten merklich geringer ist als in den α-Derivaten.

Die Frequenz $\omega_2 = 1378$ zeigt vielleicht bei α-Derivaten eine geringe Abhängigkeit vom Gewicht des Substituenten, doch ist die Beobachtungsgenauigkeit nicht hinreichend für eine sichere Aussage. In den Mittelwerten ist der Gang der Zahlen so gering, dass man die Konstanz dieser Frequenz mit der Konstanz der Linie $\omega = 1000$ in den Benzolderivaten in Parallele setzen könnte.

Die Frequenz $\omega_3 = 1151$ ist konstant und von gleich geringer Intensität im Stammkörper wie in den Derivaten.

Die Frequenz $\omega_4 = 1025$ scheint bezüglich der Höhe unabhängig vom Substituenten zu sein; bezüglich der Intensität ist eine auffällige Verminderung im substituierten gegenüber dem nichtsubstituierten Naphthalin festzustellen.

Die Frequenz $\omega_5 = 513$ zeigt keinen ausgesprochenen Gang; auch ihre Intensität erscheint in den Derivatspektren herabgesetzt zu sein.

Die Frequenz $\omega_6 = 762$ bleibt nur in den β-Derivaten, dort aber sowohl nach Lage als nach Intensität im wesentlichen konstant.

Endlich sei noch auf folgendes verwiesen: Bekanntlich (vgl. S.R.E., S. 160) hat die CN-Frequenz in aliphatischen Nitrilen einen höheren Wert (um 2250 cm^{-1}) als in aromatischen Nitrilen (um 2225 cm^{-1}), sofern die CN-Gruppe unmittelbarer Substituent des Benzolkernes ist. Auch in den beiden Naphthonitrilen wurden für die CN-Frequenz die niedrigeren Werte 2223 (in α-) und 2228 (in β-Stellung), im Mittel also 2225 cm^{-1} gefunden. Dies lässt den Schluss zu, dass auch im Naphthalin, oder mindestens in der substituierten Hälfte des kondensierten Systems, benzoide Struktur vorhanden ist.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch für die Überlassung der Instituts-Hilfsmittel und ihm sowie Herrn Privatdozent Dr. A. Pongratz für Anleitung und Hilfe bei der Arbeit zu danken.

Anhang.

1. Naphthalin $C_{10}H_8$ (Kahlbaum, für calorimetrische Zwecke). Reinigung nach Beilstein, nachher zweimalige Wasserdampfdestillation. Fp. 81° bis 81·2° (Lit. 80°). Vier Aufnahmen, drei mit, eine ohne Filter, alle bei $\vartheta = 90°$ C. Bei der

Aufnahme o. F. wurde die Substanz dreimal gewechselt. Es ergaben sich auf schwachem Untergrund (*Ugd*) mittelstarke Streuspektren. $n = 32$ (2). Ergebnis:

$\Delta\nu = 512$ (5) (*k, i, f*, $\pm$ *e, c*); 761 (5) (*k, i, f, e, c*); 1026 (4) (*k, i, e*); 1153 ($^1/_2$) (*k, e*); 1251 (0) (*k, e*); 1323 (1) (*k, e*); 1379 (8) (*k, e*); 1462 (4) (*k, e*); 1572 (3) (*k, e*); 3062 (4b) (*p, o, k, i*).

2. *α*-Naphthol $C_{10}H_7 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 94·6° bis 95·8° (Lit. 94°). Aufnahme m. F., $t = 5$, $\vartheta = 100°$. *Ugd* s.s., *Sp* m.; $n = 19$.

$\Delta\nu = 423$ (00) (*e*); 465 (1) (*e, c*); 522 (0) (*e, c*); 577 ($^1/_2$) (*e, c*); 712 (4) (*f, e, c*); 874 ($^1/_2$) (*e*); 1085 (2) (*e*); 1146 ($^1/_2$) (*e*); 1277 ($^1/_2$) (*e*); 1383 (10) (*f, e*); 1458 (2) (*e*); 1577 (3) (*f, e*).

3. *α*-Fluornaphthalin $C_{10}H_7 \cdot F$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 90·8° bis 91·2°, Kp. 216·5° bis 217·9° (Lit. 216·5°). Aufnahme m. F., $t = 8$, *Ugd* s., *Sp* m.; o. F., $t = 1^1/_2$, *Ugd* st., *Sp* s., $n = 39$.

$\Delta\nu = 156$ (3b) ($\pm$ *e, c*); 273 (2b) ($\pm$ *e, c*); 465 (2b) (*k, f, e, c*); 526 (0?) (*k, e*); 565 (3) (*e*, $+$ *b*); 705 (6) (*k, g, f, e*); 873 (2) (*e*); 1012 (0) (*e*); 1036 ($^1/_2$) (*k, e*); 1076 (1) (*k, e*); 1150 (0) (*e*); 1232 (0) (*e*); 1385 (10) (*k, g, f, e*); 1441 (3) (*k, e*); 1569 (2) (*k, f, e*); 3065 ($^1/_2$) (*p, k*).

4. *α*-Methylnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{11}$ 108·6° bis 108·8°; Kp. 240·4° bis 242·6° (Lit. 240° bis 243°). Aufnahme m. F., $t = 11$, *Ugd* s., *Sp* mst.; o. F., $t = 6^1/_2$, *Ugd* s.st., *Sp* s., viermaliger Substanzwechsel; $n = 30$.

$\Delta\nu = 150$ (3) ($\pm$ *e, c*); 480 (1) (*e*); 514 (3) (*g, f, e, c*); 572 (3) (*e, c*); 702 (6) (*f, e*); 732 (0) (*e*); 770 ($^1/_2$) (*e*); 862 (2) (*f, e*); 978 (2) (*e*); 1021 (3) (*e*); 1084 (2) (*e*); 1145 ($^1/_2$) (*e*); 1376 (12) (*k, g, f, e*); 1404 ($^1/_2$) (*e*); 1434 (2) (*e*); 1470 (2) (*e*); 1580 (6) (*e*); 3062 (0) (*k*).

5. *α*-Naphthonitril $C_{10}H_7 \cdot CN$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{12}$ 151·2° bis 152·4°; Fp. 35·4° bis 36° (Lit. 33·5°). Substanz schwach gelb, Bräunung bei Belichtung. Aufnahme m. F., $t = 11^1/_2$, $\vartheta = 42°$, einmaliger Wechsel; *Ugd* m., *Sp* s.; o. F., $t = 1$, $\vartheta = 42°$, *Ugd* st., *Sp* s.; $n = 18$.

$\Delta\nu = 148$ (2) (*e*); 171 (0) (*e*); 377 (0) (*e*); 492 (0) (*e*); 535 ($^1/_2$) (*e*); 691 ($^1/_2$) (*e*); 775 (0) (*e*); 852 (0) (*e, c*); 1023 ($^1/_2$) (*e*); 1378 (4) (*k, e*); 1445 ($^1/_2$) (*e*); 1574 (2) (*k, e*); 2223 (2) (*k, e*); 3079 (00) (*k*).

6. *α*-Thionaphthol $C_{10}H_7 \cdot SH$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 147·6° bis 148·0° (Lit. Kp.$_{15}$ 152·5° bis 153·5°). Aufnahme m. F., $t = 10$; o. F., $t = 3$, einmaliger Wechsel; *Ugd* m., *Sp* m.; $n = 37$.

$\Delta\nu = 224$ (0) (*e, c*); 512 (2) (*k, e, c*); 536 (2) (*k, e, c*); 664 (1) (*k, e*); 788 ($^1/_2$) (*k, e*); 822 (2) (*k, f, e*); 923 ($^1/_2$) (*e*); 980 ($^1/_2$) (*k, e*); 1068 (1) (*k, e*); 1088 ($^1/_2$) (*k, e*); 1164 (1) (*k, e*); 1214 ($^1/_2$) (*k, e*); 1371 (10) (*k, e*); 1433 (2) (*k, e*); 1458 ($^1/_2$) (*k, e*); 1563 (5) (*k, f, e*); 3060 (2) (*p, o, k*).

Merkwürdigerweise fehlt hier sowohl als im *β*-Thionaphthol die charakteristische Frequenz der *SH*-Gruppe bei $\Delta\nu = 2570$ cm^{-1}.

7. *α*-Chlornaphthalin $C_{10}H_7 \cdot Cl$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 122·0° bis 122·2°, Kp. 259·4° bis 260·3° (Lit. 259·3°). Aufnahme m. F., $t = 8$, *Ugd* m., *Sp* m.; o. F. nur Fluorescenzbande. $n = 31$.

$\Delta\nu$ = 150 (3b) (*e, c*); 225 (3) (± *e, c*); 247 (1/2) (*e*); 338 (1/2) (*e*); 401 (0) (*e, c*); 429 (1/2) (*e*); 515 (4) (*e*); 536 (5) (*e, c*); 663 (3) (*f, e*); 733 (0) (*e*); 770 (1) (*e, c*); 833 (4) (*e, c*); 1023 (1) (*e*); 1067 (2) (*e*); 1148 (1/2) (*e*); 1210 (0) (*e*); 1377 (12) (*f, e*); 1440 (3) (*e*); 1465 (1/2) (*e*); 1563 (5) (*f, e*).

8. *α*-Bromnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 135·2° bis 135·6°, Kp. 281·2° bis 281·6° (Lit. 281·1°). Vier Aufnahmen, alle m. F., t = 8 bis 12, *Ugd* m., st., *Sp* s.; n = 31.

$\Delta\nu$ = 179 (4) (*f*, ± *e, c*, + *a*); 237 (1/2) (*e, c*); 272 (1/2) (*e*); 302 (2) (± *e*); 409 (1/2) (*e*); 512 (1) (*e*); 529 (5) (*f, e, c*, + *b*); 651 (1) (*e*); 700 (1/2) (*e*); 737 (1) (*f, e*); 760 (0) (*e*); 810 (2b) (*e, c*); 999 (1/2) (*e*); 1067 (1/2) (*e*); 1372 (6) (*f, e*); 1434 (2b) (*e*); 1560 (3) (*f, e*).

9. *β*-Naphthol $C_{10}H_7 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Trotz sechsmaliger Vakuum- und zweimaliger Wasserdampfdestillation bleibt das Präparat rosa gefärbt und bräunt sich bei Bestrahlung. Fp. 121·8° bis 122·4° (Lit. 122°). Aufnahme m. F., t = 9, ϑ = 142°, zweimaliger Wechsel; *Ugd* m., *Sp* s.s.; unterexponiert. n = 6.

$\Delta\nu$ = 465 (0) (*e*); 519 (1/2) (*e*); 762 (3) (*e*); 1012 (0) (*e*); 1386 (4) (*e*); 1584 (1/2) (*e*).

10. *β*-Methylnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 110·2° bis 111·4°; Fp. 36·6° bis 37·2° (Lit. 37·0°). Aufnahme m. F., t = 14, ϑ = 40°, *Ugd* m., *Sp* m.; o. F., t = 5, ϑ = 40°, *Ugd* s.st., *Sp* s.s., einmaliger Wechsel; n = 38.

$\Delta\nu$ = 148 (2) (*e*); 171 (1/2) (*e*); 271 (0) (*e*); 393 (1) (± *e, c*, + *b*); 449 (3) (*k*, ± *e, c*); 517 (3) (*k*, ± *e, c*); 768 (6) (*k, i, f, e, c*); 787 (0) (*e*); 1020 (2) (*k, f, e*); 1168 (1/2) (*e*); 1384 (12) (*k, g, f, e*); 1411 (0) (*k, e*); 1434 (1/2) (*k, e*); 1470 (3) (*k, e*); 1573 (3) (*k, e*); 3057 (0) (*p*?).

11. *β*-Naphthonitril $C_{10}H_7 \cdot CN$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{11}$ 157·4° bis 158·6°; Fp. 64·8° bis 66° (Lit. 66°). Aufnahme m. F., t = 15, ϑ = 80°, starke Bräunung, einmaliger Wechsel; *Ugd* m., *Sp* s.s.; n = 13.

$\Delta\nu$ = 173 (1/2) (*e*); 334 (0) (*e*); 396 (0) (*e, c*); 512 (0) (*e, c*); 767 (0) (*e, c*); 1026 (1/2 b) (*e*); 1116 (1/2 b) (*e*); 1388 (3) (*e*); 2228 (1/2) (*e*).

12. *β*-Thionaphthol $C_{10}H_7 \cdot SH$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{25}$ 169·2° bis 170·8°; Fp. 79·2° bis 80° (Lit. 81°). Vier Aufnahmen, alle bei ϑ = 138°.

$\Delta\nu$ = 180 (1/2) (*e*, + *a*); 348 (1/2) (*e, c*); 518 (2) (*e, c*); 565 (1/2) (*e*); 768 (3) (*k, e, c*); 792 (00); (*e*); 1087 (2) (*k, e*); 1156 (0) (*e*); 1380 (10) (*k, e*); 1432 (1/2) (*k, e*); 1462 (1) (*k, e*); 1566 (1) (*k, e*); 1625 (3) (*e*).

13. *β*-Chlornaphthalin $C_{10}H_7 \cdot Cl$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{11}$ 119·6° bis 119·8°; Fp. 58·6° bis 59·8° (Lit. 60°). Aufnahme m. F., t = 11, ϑ = 70°, einmaliger Wechsel; *Ugd* st., *Sp* m.; o. F. nur Fluorescenzbande. n = 18.

$\Delta\nu$ = 273 (1/2) (*e*); 353 (3) (± *e, c*); 515 (3) (± *e, c*); 766 (4) (± *e, c*, + *b*); 942 (0) (*e*); 1017 (0) (*e*); 1086 (1) (*e*); 1150 (0) (*e*); 1386 (8) (*e*); 1458 (1/2 b) (*e*); 1576 (1) (*e*).

14. *β*-Bromnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 54·6° bis 57° (Lit. 59°). Aufnahme m. F., t = 15, ϑ = 90°, *Ugd* m., *Sp* s.; o. F., t = 1 3/4, ϑ = 90°, *Ugd* st., *Sp* s.s.; n = 14.

$\Delta\nu$ = 172 (1/2) (*e*); 270 (1) (*e*); 517 (1/2) (*e, c*); 766 (2) (*k, e, c*); 849 (1/2) (*e*); 1013 (0) (*e*); 1063 (1/2) (*e*); 1379 (6) (*k, e*); 1445 (0?) (*e*); 1564 (1/2) (*k, e*); 3070 (00) (*k*?).

15. Methylenbromid CH_2Br_2 (Fraenkel-Landau). Kp. 96·8° (Lit. 98°). Aufnahme m. F., $t=13$, *Ugd* s., *Sp* st.; o. F., $t=7^1/_2$, *Ugd* m., *Sp* st., einmaliger Wechsel; $n=34$.

$\Delta\nu=175$ (8) ($k, e, c, +b, +a$); 478 (0) (k, e, c); 578 (8) ($k, i, \pm f, \pm e, c, +b$); 645 (4) ($k, i, e, c$); 753 (00) ($e$); 809 (00) ($e$); 1100 (0) ($k, e$); 1274 (0) ($k, e$); 1392 (3) ($k, e$); 2988 (4) ($q, p, k, e$); 3063 (2) ($k$).

Gegenüber den bisherigen Beobachtungen (Dadieu-Kohlrausch, S. R. E., S. 308; Trumpy[1]) sind die schwachen Linien 478, 753, 809, 1274 neu.

16. 1,1-Dibromäthan $CH_3 \cdot CHBr_2$ (Fraenkel-Landau). Kp. 106·5° (Lit. 110°). Aufnahme m. F., $t=14$, *Ugd* s., *Sp* st.; o. F., $t=6$, einmaliger Wechsel, *Ugd* sst., *Sp* st.; $n=53$.

$\Delta\nu=171$ (6) ($+k, f, \pm e, c, +b, +a$); 282 (1b) ($f, \pm e, +a$); 343 (4) ($\pm e, c$); 546 (8) ($k, i, g, f, \pm e, c, +b$); 606 (5) ($k, i, \pm e, c$); 965 (2) (k, e); 1043 (1) (k, e); 1076 (0) (k, e); 1175 (1) (i, e); 1210 (0) (e); 1257 (2) (k, e); 1384 (00) (e); 1442 (1) (e); 2861 ($^1/_2$) (k); 2924 (4) (q, p, k, i, e); 2980 (3) (q, o, k, e); 3019 (2) (q, o, k).

Das Spektrum wurde schon von Cleeton-Dufford ausgemessen (S.R.E., S. 308), doch wurden nur die sechs stärksten Linien gefunden (176 (1), 344 (1), 551 (2), 608 (2), 2921 (15), 2976 (10)).

17. Symmetrisches Tetrabromäthan $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ (Fraenkel-Landau). $Kp._{14}$ 113·8° bis 114·5° (Lit. $Kp._{12}$ 102°). Aufnahme m. F., $t=14$, *Ugd* s.s., *Sp* st.; o. F., $t=6$, *Ugd* st., *Sp* st.; $n=57$.

$\Delta\nu=61$ (2) ($\pm k$); 115 (5) ($\pm k, e, c, +b$); 148 (5) ($\pm k, \pm e, c, +b$); 181 (6) ($+k, \pm e, c$); 220 (8) ($k, i, +f, \pm e, c$); 452 (4) ($k, \pm e, c$); 538 (6) (k, e, c); 665 (4) ($k, g, f, \pm e, c$); 713 (8) ($k, i, \pm e, c$); 1012 (1) (k, e); 1035 (0) (e); 1139 (0) (e); 1150 (2) (k, e); 1198 (4) (k, e); 1236 (0) (k, e); 1282 ($^1/_2$) (k, e); 2981 (4b) (q, p, o, k).

Gegenüber den bisherigen Aufnahmen (Dadieu-Kohlrausch, Cleeton-Dufford, S.R.E., S. 308) sind neu die Linien: 61 (2), 1035 (0), 1139 (0), 1236 (0), 1282 ($^1/_2$).

18. Hexabromäthan $CBr_3 \cdot CBr_3$ (Fraenkel-Landau). Es wurden vier Aufnahmen mit der Kristallpulvermethode gemacht. Das im folgenden angegebene Spektrum ist schwach und vielleicht nicht ganz vollständig; die angegebenen Linien sind gesichert.

$\Delta\nu=154$ (3) (e); 177 (1) (e); 211 ($^1/_2$) (e); 264 (1) (e).

19. 1,2-Dibrompropan $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Kp. 139·4° (Lit. 141°). Aufnahme m. F., $t=6$, *Ugd* s.s., *Sp* m.; o. F., $t=5$, dreimaliger Wechsel, *Ugd* s., *Sp* s.st.; $n=58$.

$\Delta\nu=188$ (6) ($+k, \pm e, c$); 299 (4) ($i, f, \pm e$); 360 (1) (k, e, c); 404 ($^1/_2$) (k, e); 467 ($^1/_2$) (k, e); 528 (2) (k, e, c); 548 (2) (e); 573 (2) (e, c); 595 (3) (k, e); 651 (12) ($k, \pm e, c$); 846 (2) (k, e); 903 (4) (k, e); 1005 (0) (k, e); 1043 ($^1/_2$) (k, e); 1126 ($^1/_2$) (k, e); 1163 (1) (k, e); 1238 (6) (k, e); 1262 ($^1/_2$) (k, e); 1335 (0b) (k, e); 1383 ($^1/_2$) (k, e); 1426 (1) (k); 1456 (2) (k); 2869 (00) (k); 2930 (5) (q, k, e); 2967 (5) (q, k, e); 3006 (2) (q?).

---

[1]) Trumpy, B., Z. Physik **90** (1934) 133.

Die Kristallstrukturen von $Mg-Al$-Spinellen mit Al_2O_3-Überschuss und von γ-Al_2O_3.

Von

G. Hägg und **G. Söderholm.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 35.)

Röntgenuntersuchungen über das System $MgO-Al_2O_3$ zeigen, dass die Dichten der $Mg-Al$-Spinellen mit Al_2O_3-Überschuss nur unter der Annahme gedeutet werden können, dass der Sauerstoffüberschuss durch das Auftreten von Leerstellen in den Metallgittern verursacht ist. Parallel damit erhöht sich das Verhältnis $Al:Mg$.

Die Kantenlänge des Elementarkubus von $MgO \cdot Al_2O_3$ ist 8·056 Å und bei der Al_2O_3-reichsten Grenze der stabilen festen Lösung, die bei etwa 67 Molproz. Al_2O_3 liegt, ist sie auf 7·968 Å gesunken.

Als instabile Grenze der festen Lösungen ist γ-Al_2O_3 zu betrachten. Auch γ-Al_2O_3 kristallisiert im Spinellgitter, in dem aber $^1/_9$ von den Metallatomlagen unbesetzt sind. Die Elementarzelle enthält also im Mittel $21^1/_3$ $Al + 32$ O. Nur unter dieser Voraussetzung steht die Dichte von γ-Al_2O_3 in Übereinstimmung mit der beobachteten Kubuskante von 7·843 Å.

Durch die Untersuchungen von Rankin und Merwin[1]) ist es bekannt, dass der Magnesium—Aluminium-Spinell $MgO \cdot Al_2O_3$ einen Überschuss von Al_2O_3 auflösen kann. Goldschmidt, Barth und Lunde[2]) vermuteten, dass diese Lösungen Mischkristalle zwischen $MgO \cdot Al_2O_3$ und dem von Ulrich[3]) nachgewiesenen γ-Al_2O_3 seien. Die Arbeiten von Rinne[4]) stützten diese Auffassung. Bezüglich des Mechanismus dieser Mischkristallbildung äusserte Rinne, auf Dichtemessungen gestützt, die Vermutung, dass hierbei Mg durch Al ersetzt wurde unter gleichzeitigem Einbau von O auf Zwischengitterplätzen. Diese Auffassung hat sich danach eingebürgert, und man findet sie z. B. bei Brill[5]).

Da aber teils die Röntgendaten von Rinne nicht so exakt scheinen, wie es eine Diskussion der Mischkristallbildung verlangt, und teils nicht alle Möglichkeiten des Lösungsmechanismus von ihm

---

[1]) Rankin, G. A. und Merwin, H. E., Z. anorg. allg. Chem. **96** (1916) 291. J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 571. [2]) Goldschmidt, V. M., Barth, T. und Lunde, G., Geochem. Vert. Ges. **5** (1925) 24. [3]) Ulrich, F., Norsk geol. Tidsskr. 8 (1925) 115. [4]) Rinne, F., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **58** (Beil.-Bd., Abt. A) (1928) 43. [5]) Brill, R., Z. Kristallogr. **83** (1932) 323.

diskutiert werden, so schien uns eine neue Untersuchung dieses Gebietes erwünscht.

Beruht der Sauerstoffüberschuss in den Mischkristallen auf einer Einlagerung von Sauerstoffatomen und fasst man γ-Al_2O_3 als das Endglied der Mischkristallreihe auf, so wird jeder Elementarkubus von γ-Al_2O_3 24 Al + 36 Mg enthalten. Der Bau von γ-Al_2O_3 würde also derselbe sein wie der bisher gemäss den Untersuchungen von THEWLIS[1]) angenommene Bau von γ-Fe_2O_3, und man hätte demnach eine vollkommene Parallele zwischen $MgO \cdot Al_2O_3$ und Fe_3O_4 auf einer Seite bzw. γ-Al_2O_3 und γ-Fe_2O_3 auf der anderen Seite. In der Tat scheint aber in diesen beiden Serien eine Einlagerung von Sauerstoffatomen in den Zwischenräumen des Spinellgitters ziemlich unwahrscheinlich. Vor allem die Untersuchungen von W. L. BRAGG und seinen Schülern haben gezeigt, wie wenig das Sauerstoffgitter der Silicate von einem isomorphen Ersatz der übrigen Ionen beeinflusst ist, und diese Unveränderlichkeit des Sauerstoffgitters kann sicher allgemein auf eine grosse Anzahl von anderen Sauerstoffverbindungen übertragen werden. Die Grösse der Sauerstoffionen gegenüber den meisten Kationen ist wohl eine Ursache dieses Verhaltens, und man wird daher ein konstantes Sauerstoffgitter in einer grossen Anzahl von Oxyden, unter anderem in denen, die hier in Frage kommen, erwarten. Da eine Substitution von Metall durch Sauerstoff in diesen Oxyden undenkbar ist, wird man als wahrscheinlichste Ursache des Sauerstoffüberschusses das Auftreten von Leerstellen in den Metallatomgittern erwarten. Wie es schon vorläufig mitgeteilt ist[2]), ist es auch gelungen, die Existenz von Leerstellen sowohl bei den $Mg-Al$-Spinellen mit Al_2O_3-Überschuss wie in γ-Al_2O_3 und γ-Fe_2O_3 nachzuweisen.

Für die Herstellung der Präparate wurden Pastillen aus $MgO-Al_2O_3$-Mischungen im Knallgasgebläse geschmolzen. Für die Röntgenaufnahmen wurden die gepulverten Schmelzen 24 Stunden bei 1000° rekristallisiert. Die Aufnahmen wurden in Fokussierungskameras unter Verwendung von $Cr-K$-Strahlung ausgeführt. Der Mg-Gehalt der Schmelzen wurde nach Aufschliessen mit $KHSO_4$ nach der o-Oxychinolinmethode[3]) ermittelt.

Die Resultate der Röntgenuntersuchungen sind in Tabelle 1 und in Fig. 1 zusammengestellt. Die Präparate mit weniger als 50 Molproz.

[1]) THEWLIS, J., Philos. Mag. [7] **12** (1931) 1089. [2]) HÄGG, G., Nature **135** (1935) 874, May 25. [3]) BERG, R., Z. analyt. Ch. **71** (1927) 23, 369.

Al_2O_3 befinden sich im Zweiphasengebiet zwischen MgO und $MgO \cdot Al_2O_3$ und zeigen deshalb für die Spinellphase die Dimensionen, die 50 Molproz. Al_2O_3 entsprechen. Wird diese Zusammensetzung überschritten, so sinken die Dimensionen, bis bei etwa 67 Molproz. Al_2O_3 ein Zweiphasengebiet zwischen Spinellphase und α-Al_2O_3 erreicht wird. Dementsprechend sind auch in den Präparaten mit 69·6 Molproz. Al_2O_3 und mehr Interferenzen von α-Al_2O_3 sichtbar. (In den zwei Al_2O_3-reichsten Präparaten wurden auch schwache Linien von β-Al_2O_3 beobachtet.)

Tabelle 1. Elementardimensionen der Spinellphase und Dichten der verschiedenen $MgO-Al_2O_3$-Präparate.

Molproz. Al_2O_3	Phasen	a (Å)	Elementarvol. Å³	Dichte beob.
39·5	MgO + Spinell	8·056	522·8	—
43·9	„	8·056	522·8	—
49·8	Spinell	8·054	522·4	3·566
55·0	„	8·023	516·3	3·578
59·9	„	7·998	511·7	3·588
62·8	„	7·987	509·5	3·600
69·6	Spinell + α-Al_2O_3	7·968	505·8	3·621
73·5	„	7·968	505·8	—
84·5	Spinell + α-Al_2O_3 + β-Al_2O_3	7·968	505·8	—
89·0	„	7·968	505·8	—

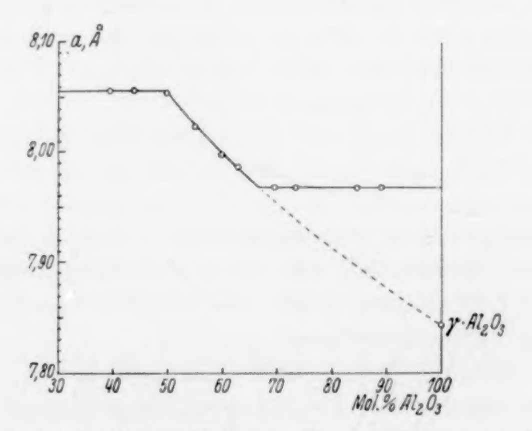


Fig. 1. Abhängigkeit der Kantenlänge des Elementarkubus von der Zusammensetzung der Spinellphase.

Die schon erwähnten Untersuchungen von Rankin und Merwin sowie Rinne scheinen auf eine grössere Ausbreitung des Homogenitätsgebietes der Spinellphase gegen die Al_2O_3-Seite zu deuten, als es hier gefunden ist. Es ist aber möglich, dass die Al_2O_3-reichste Grenze der stabilen festen Lösungen von der Temperatur abhängig ist, so dass diese Differenzen von verschiedenen Temperaturverhältnissen nach dem Schmelzen verursacht sein können.

In Tabelle 1 sind auch die beobachteten Dichten der Präparate innerhalb des Homogenitätsgebietes der Spinellphase aufgenommen. Die Messungen wurden durch Wägen in Benzol nach einer schon früher angegebenen Methode[1]) ausgeführt.

Tabelle 2. Zellinhalt und berechnete Dichten bei O-Einlagerung bzw. Metalleerstellen.

Mol-prozent Al_2O_3	El.-vol. Å³	Einlagerung von Sauerstoff					Leerstellen der Metallgitter				
		Mittlerer Zellinhalt			Mol.-Gew. d. Zelle	Dichte ber.	Mittlerer Zellinhalt			Mol.-Gew. d. Zelle	Dichte ber.
		Mg	Al	O			Mg	Al	O		
50	522·8	8	16	32	1137·9	3·591	8	16	32	1137·9	3·591
55	515·7	6·97	17·03	32·52	1149·0	3·676	6·86	16·76	32	1130·9	3·618
60	511·6	6	18	33	1159·4	3·739	5·82	17·45	32	1124·2	3·626
65	507·4	5·09	18·91	33·45	1168·9	3·803	4·87	18·09	32	1118·3	3·637
67	505·9	4·74	19·26	33·62	1172·7	3·825	4·51	18·32	32	1115·8	3·639
100 (γ-Al_2O_3)	482·5	0	24	36	1223·2	4·174	0	21·33	32	1087·4	3·719

In Tabelle 2 sind die Dichten der festen Lösungen berechnet unter den Voraussetzungen, dass der Sauerstoffüberschuss entweder auf Einlagerung von Sauerstoffatomen oder auf Leerstellen der Metallatomgitter beruht. Die Elementarvolumina sind dabei aus Dimensionswerten berechnet, die aus der Kurve in Fig. 1 durch Interpolation erhalten sind. In Fig. 2 sind die berechneten Dichtewerte bei diesen zwei Möglichkeiten durch die zwei Kurven repräsentiert. Die gemessenen Dichtewerte finden sich zusammen mit zwei von Rinne erhaltenen Werten in der Figur. Die beobachteten Werte liegen zwar unterhalb der Metallausfallkurve, aber die Abweichungen betragen doch nicht mehr als höchstens 1·1%. Bei diesen gut kristallisierten Präparaten darf man aber kaum eine Abweichung von beinahe 6% erwarten, wie es unter Voraussetzung von O-Einlagerung

[1]) Hägg, G., Z. Kristallogr. **74** (1930) 95.

der Fall wäre. Die Dichtewerte der festen Lösungen sprechen also für den Ausfall von Metallatomen. Auch die Tatsache, dass die beobachteten Werte auf einer Kurve derselben Neigung wie die Metallausfallkurve liegen, spricht zugunsten einer solchen Annahme.

Wie schon erwähnt wurde, muss man γ-Al_2O_3 als die instabile Grenze der Spinellphase betrachten. Die vorliegenden Ergebnisse deuten also darauf hin, dass γ-Al_2O_3 ein Spinellgitter besitzen muss, in dem der Sauerstoffüberschuss durch Leerstellen im Metallgitter verursacht wird. Früher wurde angenommen, dass die Elementarzelle von γ-Al_2O_3 $24\,Al + 36\,O$ enthielte, aber jetzt scheint es also

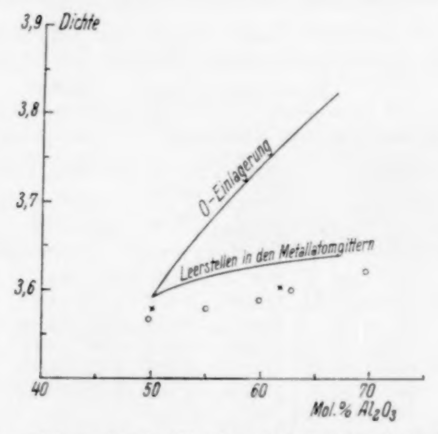


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Dichten der stabilen Spinellphase. Messungen von RINNE: ×. Messungen von HÄGG und SÖDERHOLM: ○.

wahrscheinlicher, dass $^1/_9$ von den Metallatomlagen des normalen Spinellgitters unbesetzt sind, so dass die Zelle im Mittel $21\,^1/_3\,Al + 32\,O$ enthält.

Die beobachtete Dichte von γ-Al_2O_3 spricht auch für die Annahme von Leerstellen. Es ist unmöglich, γ-Al_2O_3 rein mit so grossen homogenen Gitterbereichen zu erhalten, dass eine genaue Dichtebestimmung möglich ist. Von BILTZ und LEMKE[1]) sind aber Dichtemessungen an Präparaten ausgeführt worden, die so lange erhitzt waren, dass γ-Al_2O_3 so weit wie möglich kristallisiert war, ohne dass eine Bildung von α-Al_2O_3 stattgefunden hatte. Sie erhielten als Resultat eine Dichte von 3·42.

[1]) BILTZ, W. und LEMKE, A., Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930) 373.

Die Kantenlänge des Elementarkubus von γ-Al_2O_3 wurde von BRILL (loc. cit.) zu 7·91 Å bestimmt. Wir haben jetzt eine Neubestimmung gemacht, die wegen der grossen Genauigkeit der Fokussierungsmethode richtiger sein dürfte. Als Material wurde gefälltes Aluminiumhydroxyd verwendet, das so lange bei 1000° erhitzt worden war, dass die Linien von γ-Al_2O_3 so scharf wie möglich wurden. Ein grosser Anteil des Präparates wurde dabei in α-Al_2O_3 umgewandelt, was aber für die Dimensionsmessung belanglos war. Für die Kantenlänge erhielten wir einen Wert von 7·843 Å. Die Dimensionskurve der stabilen Spinellphase lässt sich, wie es aus der gestrichelten Linie in Fig. 1 ersichtlich ist, zwanglos bis zu dieser Kantenlänge verlängern. Der Wert 7·843 Å gibt unter Voraussetzung von Sauerstoffeinlagerung eine theoretische Dichte von 4·174 und unter Voraussetzung von Leerstellen im Metallgitter eine Dichte von 3·719 (Tabelle 2). Der beobachtete Wert von 3·42 liegt also im ersten Fall 18 % und im zweiten Fall 8 % zu niedrig. Die letztgenannte Abweichung ist hinsichtlich der ausserordentlich geringen Korngrösse von γ-Al_2O_3 annehmbar, die erste aber sicher zu gross. Auch für das reine γ-Al_2O_3 steht also die Dichte in Übereinstimmung mit der Annahme von Leerstellen im Metallatomgitter.

Die 8 Mg- und 16 Al-Atome in der Spinellphase der Zusammensetzung $MgO \cdot Al_2O_3$ besetzen bekanntlich zusammen eine 8-zählige Lage (8f in WYCKOFFs Bezeichnung) und eine 16-zählige (16c). Die Atome in (8f) befinden sich in der Mitte eines Sauerstofftetraeders und die Atome in (16c) in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders. Es wurde ursprünglich angenommen, dass sich die 8 Mg in (8f) und die 16 Al in (16c) befanden. Eine Diskussion des verfügbaren Raumes in den verschiedenen Lagen führte aber BARTH und POSNJAK[1]) zu der Annahme, dass die Lage (8f) von 8 Al und die Lage (16c) von 8 Al + 8 Mg besetzt war. Wegen der Gleichheit im Streuvermögen von Al und Mg konnte diese Annahme nicht röntgenographisch geprüft werden. Sie wurde jedoch durch die Tatsache gestützt, dass die Intensitätsverteilung der Röntgeninterferenzen eine analoge Atomverteilung in den Spinellen $MgO \cdot Ga_2O_3$ und $MgO \cdot Fe_2O_3$ wahrscheinlich machte. Später fanden aber BARTH und POSNJAK[2]), dass in den Spinellen $ZnO \cdot Al_2O_3$, $MnO \cdot Al_2O_3$, $FeO \cdot Al_2O_3$, $CoO \cdot Al_2O_3$ und $NiO \cdot Al_2O_3$ die Al-Atome die Lage (16c) und die anderen Metallatome

[1]) BARTH, T. F. W. und POSNJAK, E., J. Wash. Acad. Sci. **21** (1931) 255.
[2]) BARTH, T. F. W. und POSNJAK, E., Z. Kristallogr. **82** (1932) 325.

die Lage (8f) einnahmen, und scheinen danach geneigt zu sein, eine ähnliche Verteilung in allen Aluminatspinellen anzunehmen. Ein solcher Schluss scheint jedoch nach unserer Meinung nicht ohne weiteres statthaft zu sein. Wie auch BARTH und POSNJAK betont haben, spielen offenbar gerade in diesen Fällen die Dimensionen eine grössere Rolle als die chemischen Eigenschaften der Metallatome. Nun sind aber das Mg^{+2}-Ion grösser, aber die Ionen Zn^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2} und Ni^{+2} sämtlich kleiner als das Al^{+3}-Ion. Weiter scheint es, als ob in den meisten Fällen (jedoch nicht immer) die Mitten von sämtlichen Sauerstofftetraedern und also die Lage (8f) von den kleinsten Kationen besetzt sind. Diese beiden Tatsachen würden also für die von BARTH und POSNJAK in ihrer ersten Arbeit angenommene Metallatomverteilung sprechen.

Die unvollständige Kenntnis von der Verteilung der Metallatome macht natürlich jede Diskussion vom Mechanismus des Metallatomausfalles sehr unsicher. Aus der Tabelle 2 ersieht man, wie die Anzahl der Al-Atome in der Elementarzelle wächst, wenn sich der Al_2O_3-Gehalt der Spinellphase vergrössert. Die neu zutretenden Al-Atome müssen also Lagen einnehmen, die früher von Mg besetzt waren. Die Zahl der Mg-Atome verringert sich ausserdem noch mehr durch das Auftreten von Leerstellen. Es kann also sein, dass sich die Leerstellen nur auf solche Lagen verteilen, die ursprünglich mit Mg besetzt waren. Ist die erste Annahme von BARTH und POSNJAK bezüglich der Metallatomverteilung richtig, so würden die Leerstellen sich also nur in der oktaederkoordinierenden 16-zähligen Lage befinden. Es ist jedoch durchaus möglich, dass in den festen Lösungen Umgruppierungen in der Verteilung der Metallatome auf die verschiedenen Lagen auftreten, die jeden Zusammenhang zwischen Mg-Lagen und Leerstellen ausschliessen.

Leider ist es nicht möglich, die Lagen der Leerstellen aus den Intensitäten der Interferenzen zu beurteilen. In den stabilen festen Lösungen mit bis zu 67 Molproz. Al_2O_3 ist die Zahl der Leerstellen zu klein, um wahrnehmbare Effekte hervorzurufen und bei γ-Al_2O_3 sind die Interferenzen zu diffus, um genaue Intensitätsmessungen zu ermöglichen.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Metallographisches Institut.

April 1935.

Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxyds, γ-Fe_2O_3.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 35.)

Röntgenuntersuchungen zeigen, dass, wenn durch Oxydation von Fe_3O_4 bei niedrigen Temperaturen die Spinellstruktur bis γ-Fe_2O_3 erhalten bleibt, dieser Prozess von einer stetigen Abnahme der Elementardimensionen begleitet ist. Die Kantenlänge des Elementarkubus der Spinellphase beträgt bei der Zusammensetzung Fe_3O_4 8·380 Å und bei der Zusammensetzung Fe_2O_3 8·322 Å.

Die Änderungen der Intensitäten der Röntgeninterferenzen sowie die Dichten der verschiedenen Präparate zeigen, dass die Steigerung der Sauerstoffkonzentration bei dieser Oxydation durch das Auftreten von Leerstellen im Eisenatomgitter der Spinellphase verursacht ist. In γ-Fe_2O_3, wo die Sauerstoffkonzentration ihr Maximum erreicht, sind $^1/_9$ von den ursprünglichen Eisenatomlagen unbesetzt und die Elementarzelle enthält also im Mittel $21^1/_3\,Fe + 32\,O$.

Von Welo und Baudisch[1]) wurde 1925 gezeigt, dass γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 ähnliche Pulverphotogramme ergaben. Die Elementarzelle von Fe_3O_4 enthält bekanntlich $24\,Fe + 32\,O$ und sie nahmen jetzt an, dass die Oxydation von einer Einlagerung von vier Sauerstoffatomen in diese Elementarzelle verursacht wurde. Einige Jahre später machte Thewlis[2]) einen Versuch, diese vier Sauerstoffatome in den Zwischenräumen des ursprünglichen Spinellgitters unterzubringen, und es schien, als ob er dabei eine mögliche Struktur erhalten hätte, obwohl die Raumverhältnisse des neuen Gitters nicht ganz einwandfrei waren.

Wie der Verfasser zusammen mit Söderholm in der voraufgehenden Abhandlung berichtet hat[3]), ist der Sauerstoffüberschuss der Mg—Al-Spinelle mit Al_2O_3-Überschuss durch das Auftreten von Leerstellen in den Metallgittern verursacht. In Übereinstimmung hiermit besitzt γ-Al_2O_3 ein Spinellgitter, in dem $^1/_9$ von den Metallatomlagen unbesetzt sind. Die Analogie zwischen $MgO \cdot Al_2O_3$ und wahrscheinlich, dass auch bei γ-Fe_2O_3 der Sauerstoffüberschuss durch

[1]) Welo, L. A. und Baudisch, O., Physic. Rev. **25** (1925) 587. Philos. Mag. [6] **50** (1925) 399. Naturwiss. **14** (1926) 1005. [2]) Thewlis, J., Philos. Mag. [7] **12** (1931) 1089. [3]) Hägg, G. und Söderholm, G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88.

Fe_3O_4 einerseits und γ-Al_2O_3 und γ-Fe_2O_3 andererseits machte es jetzt Leerstellen im Metallgitter verursacht ist. Die im genannten Aufsatz erwähnten Überlegungen bezüglich der Unveränderlichkeit des Sauerstoffgitters bezogen sich ja auch auf die entsprechenden Eisenoxyde. In der γ-Fe_2O_3-Struktur von THEWLIS muss man auch, um die vier überschüssigen Sauerstoffatome einlagern zu können, einen Radius des Sauerstoffions von nur 1·1 Å annehmen. Ein so kleiner Wert ist ziemlich unwahrscheinlich. Aus diesen Gründen wurden neue Untersuchungen von γ-Fe_2O_3 ausgeführt, die, wie es schon vorläufig erwähnt worden ist[1]), das Vorhandensein von Leerstellen zeigten. Im folgenden wird über diese Arbeiten ausführlicher berichtet.

Als Ausgangsmaterial wurde in den meisten Fällen Fe_3O_4 benutzt, das nach den Vorschriften von HABER und KAUFMANN[2]) hergestellt wurde. Dieses Präparat wurde schon nach Trocknen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur praktisch genommen wasserfrei und zeigte nach dieser Behandlung scharfe Interferenzen von Fe_3O_4.

Die Zusammensetzung aller Eisenoxydpräparate wurde durch massanalytische Bestimmung des Ferroeisens nach MARGUERITTE ermittelt.

Die Kantenlänge des Elementarkubus von dem genannten Ausgangsmaterial war 8·380 Å. Sie entspricht wahrscheinlich genau der Zusammensetzung Fe_3O_4, denn ein Eisenoxydpräparat, das mit feuchtem Wasserstoff teilweise reduziert wurde, bis es nur Interferenzen von der Spinellphase und α-Fe zeigte, ergab für die Spinellphase dieselbe Kantenlänge. Aus mehreren Gründen muss man erwarten, dass die Spinellphase bei der Fe-reichsten Grenze die Zusammensetzung Fe_3O_4 hat.

Bei Oxydation des Ausgangspräparates mit Sauerstoff während 1 Stunde bei 300° wurde es quantitativ in γ-Fe_2O_3 übergeführt. Es zeigte sich, was bei den früheren Untersuchungen nicht beobachtet worden ist, dass die Kantenlänge dabei zu 8·322 Å reduziert wurde. Durch unvollständige Oxydation gelang es auch, Präparate herzustellen, die aus homogener Spinellphase mit Zusammensetzungen zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 bestanden. Merkwürdigerweise zeigten diese intermediären Präparate scharfe Röntgeninterferenzen, obwohl sie während der Oxydation nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hatten.

[1]) HÄGG, G., Nature **135** (1935) 874, May 25. [2]) HABER, F. und KAUFMANN, A., Z. Elektrochem. **7** (1901) 733.

In Tabelle 1 sind die Darstellungsweisen, Zusammensetzungen und Elementardimensionen der wichtigsten Präparate zusammengestellt worden.

Tabelle 1. Zusammensetzung, Elementardimensionen usw. von Präparaten der Spinellphase.

Nr.	Herstellung	Zusammensetzung $O:Fe$	Kantenlänge d. Elementarzelle Å	Elementarvolumen Å³
3	Ausgangsmaterial nach HABER dargestellt	1·333	8·380	588·5
3c	Dasselbe in Luft 3 Stunden 120° erhitzt	1·391	8·364	585·1
3d	Dasselbe in Luft 2 Stunden 160° erhitzt	1·434	8·347	581·6
3a	Dasselbe in Luft 1 Stunde 200° erhitzt	1·464	8·338	579·7
3f	Dasselbe in O_2 1 Stunde 300° erhitzt	1·500	8·322	576·3

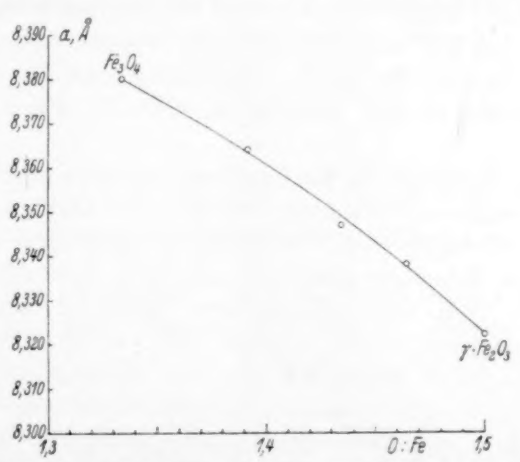


Fig. 1. Abhängigkeit der Kantenlänge des Elementarkubus von der Zusammensetzung der Spinellphase.

Aus der Tabelle sowie aus Fig. 1 ersieht man, wie die Dimensionen der Spinellphase mit wachsendem Sauerstoffgehalt stetig vermindert werden. Diese Dimensionsabnahme kann jedoch nicht als Beweis für das Auftreten von Leerstellen angesehen werden. Bei der Oxydation werden ja die Ferroionen in Fe_3O_4 in Ferriionen über-

geführt und dieser Übergang ist von einer Volumenabnahme begleitet, die grösser sein könnte als die durch eine etwaige Sauerstoffeinlagerung hervorgerufene Volumenvergrösserung.

Parallel dem Fortschreiten der Oxydation hellt sich die Farbe der Präparate auf, bis sie bei γ-Fe_2O_3 der gewöhnlichen Farbe von α-Fe_2O_3 sehr ähnlich ist. Die Farbe steht offenbar in Zusammenhang mit der vorliegenden Menge von Fe^{+3}-Ionen und ist nicht von der Kristallstruktur abhängig.

In Zusammenhang mit der Untersuchung über die Dimensionsänderung wurde auch ein Versuch ausgeführt, um die sauerstoffreichste, stabile Grenze der Spinellphase zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Proben vom Präparat 3c in evakuierten Quarzröhren erhitzt, und zwar eine Probe 43 Stunden bei 675° und eine Probe 91 Stunden bei 490°. Bei diesen beiden Temperaturen zerfiel die homogene Spinellphase in α-Fe_2O_3 und sauerstoffärmere Spinellphase mit einem Sauerstoffgehalt entsprechend der sauerstoffreichsten, stabilen Homogenitätsgrenze. Bei beiden Proben wurde eine Kantenlänge von 8·377 Å gemessen, die einer Zusammensetzung von $FeO_{1\cdot 344}$ entspricht. Bei 675° und 490° erstreckt sich also wahrscheinlich das Homogenitätsgebiet der stabilen Spinellphase von Fe_3O_4 bis $FeO_{1\cdot 344}$. Die Ausbreitung ist also nicht gross, aber mit dieser Methode gut messbar.

Um die Vorgänge bei der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der Spinellphase zu bestimmen, wurden die Dichten der verschiedenen Präparate gemessen. Die Dichtebestimmungen dieser äusserst feinverteilten Präparate sind sehr schwierig, aber durch Wägen in Benzol nach einer früher angegebenen Methode[1]) wurden ziemlich gut reproduzierbare Werte erhalten. In Tabelle 2 sowie in Fig. 2 sind die erhaltenen Mittelwerte mit den theoretischen Werten verglichen, die teils unter Annahme von Sauerstoffeinlagerung und teils unter Annahme von Leerstellen im Eisenatomgitter berechnet sind.

Um zu sehen, ob die verschiedenen Wärmebehandlungen bei der Oxydation der Präparate die Dichten beeinflussen könnten, wurden die verschiedenen Präparate alle 1 Stunde im Vakuum bei 300° erhitzt.

Diese Behandlung übte aber keinen Einfluss auf die Dichten aus. Es war also anzunehmen, dass alle Präparate ungefähr dieselbe Korngrösse besassen.

1) Hägg, G., Z. Kristallogr. **74** (1930) 95.

Tabelle 2.
Beobachtete und berechnete Dichten der verschiedenen Präparate.

Nr.	Dichte beob.	Einlagerung von Sauerstoff				Leerstellen im Eisenatomgitter			
		Mittlerer Zellinhalt		Mol.-Gewicht d. Zelle	Dichte ber.	Mittlerer Zellinhalt		Mol.-Gewicht d. Zelle	Dichte ber.
		Fe	*O*			*Fe*	*O*		
3	4·78	24	32	1852·2	5·193	24	32	1852·2	5·193
3c	4·73	24	33·38	1874·2	5·285	23·00	32	1796·3	5·066
3d	4·69	24	34·42	1890·9	5·364	22·32	32	1758·3	4·988
3a	4·63	24	35·14	1902·4	5·415	21·86	32	1732·7	4·932
3f	4·59	24	36	1916·2	5·486	21·33	32	1703·2	4·876

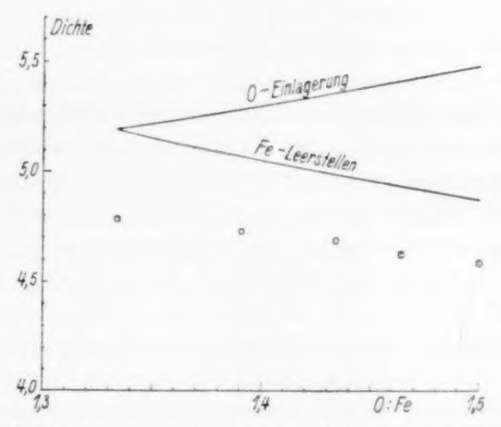


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Dichten der Spinellphase.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, liegen die beobachteten Dichten alle niedriger als die beiden theoretischen Kurven, aber es kann nicht bezweifelt werden, dass sie die Leerstellentheorie stützen. Bei der Zusammensetzung Fe_3O_4 liegen die beobachteten Dichten 8 % zu niedrig, und wegen der Gleichheit der Präparate würde man eine approximative Konstanz dieses Fehlers erwarten. Für γ-Fe_2O_3 sind die Werte bei Einlagerung 16·3 % und bei Leerstellen 5·9 % zu niedrig. Die letzte Annahme, die also ungefähr dieselbe Neigung für den Verlauf von berechneten und beobachteten Dichten ergibt, wird also durch die Dichtemessungen gestützt.

Thewlis führte auch Intensitätsmessungen an seinen Photogrammen aus und war der Ansicht, dass die Intensitätsänderung bei dem Übergang von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 für eine Einlagerung von Sauer-

stoff sprach. Der Verfasser hat auch die jetzt erhaltenen Photogramme mit einem MOLLschen Mikrophotometer photometriert und hat Resultate bekommen, die gegen die Einlagerungstheorie, aber für die Annahme von Leerstellen sprechen.

Bei der Berechnung der Intensitäten wurde ein Wert des Sauerstoffparameters von $u = {}^3/_8$ für Fe_3O_4 wie für γ-Fe_2O_3 angenommen. Die mögliche Abweichung von diesem Wert, entweder bei der Oxydation von Fe_3O_4 oder schon bei dieser Zusammensetzung, ist wahrscheinlich nicht gross, und die Annahme dieses konstanten Wertes ist bei der folgenden Diskussion von keiner Bedeutung.

Drei Möglichkeiten für die Lagen der Leerstellen sind im folgenden diskutiert worden. Fall 1: Die Leerstellen sind statistisch ungeordnet auf die von Sauerstofftetraedern umgebenen Lagen (8f) verteilt; Fall 2: Die Leerstellen sind statistisch ungeordnet auf die von Sauerstoffoktaedern umgebenen Lagen (16c) verteilt; Fall 3: Die Leerstellen sind statistisch ungeordnet auf sämtliche ursprünglichen Eisenatomlagen verteilt.

In Tabelle 3 sind die berechneten Intensitäten für diese drei Fälle aufgeführt. Die benutzten Atom-F-Werte sind für $Cr-K$-Strahlung berechnet und gründen sich auf die Tabellen von PAULING

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten für Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3.

$h\,k\,l$	Beobachtete Intensitäten		Berechnete Intensitäten			
	Fe_3O_4	γ-Fe_2O_3	Fe_3O_4	γ-Fe_2O_3 Fall 1	γ-Fe_2O_3 Fall 2	γ-Fe_2O_3 Fall 3
1 1 1	—	—	6·1	26	1·4	6·1
2 2 0	47	47	29	17	35	29
3 1 1	100	100	100	100	100	100
2 2 2	6·6	2·0	1·2	1·4	0·002	0·14
4 0 0	29	23	30	53	29	30
3 3 1	0	0	1·1	4·9	0·26	1·1
4 2 2	9·1	14	9·0	5·4	11	8·9
3 3 3	} 29	29	7·3 } 29	7·3 } 29	7·3 } 29	7·3 } 29
5 1 1			22	22	22	22
4 4 0	54	56	60	69	63	65
5 3 1	0	0	1·0	4·4	0·19	0·84
4 4 2	0	0	0	0	0	0
6 2 0	5·5	5·4	5·1	3·0	6·1	5·0
5 3 3	13	13	13	13	13	13
6 2 2	3·3	2·0	2·4	2·8	0·68	1·2

und SHERMAN[1]). Der von den Polarisations- und LORENZ-Faktoren herrührende Intensitätsabfall ist durch den Faktor $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cdot\cos\theta}$ wiedergegeben, wobei allerdings dieser Faktor nach Durchlaufen des Minimums konstant gehalten wurde. Um den Intensitätsvergleich zu ermöglichen, ist in allen Fällen die Intensität der Linie 311 gleich 100 gesetzt.

Die photometrierten Pulverphotogramme sind in drei Fokussierungskameras aufgenommen, die zusammen das ganze Ablenkungsgebiet decken.

Da ein Vergleich zwischen den verschiedenen Kameras schwer ist, sind die Linien in drei Gruppen aufgestellt, die je einer Kamera entsprechen. In jeder Gruppe ist eine Linie als Standard gewählt, deren berechnete Intensität für alle Fälle in einem konstanten Verhältnis zur Intensität von 311 steht. So sind in den drei Gruppen $311=100$, $333+511=29$ und $533=13$ gesetzt worden.

Ein Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den von THEWLIS unter Annahme von Sauerstoffeinlagerung berechneten zeigt, dass die von ihm vorgeschlagene Struktur nicht richtig sein kann. Vor allem ist es bemerkenswert, dass die Intensität von 222, wenn man von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 geht, stark fällt, während die Struktur von THEWLIS ein Ansteigen ihrer Intensität fordert. Die Messungen von THEWLIS zeigen zwar eine solche Intensitätssteigerung, was aber wahrscheinlich auf geringer Dispersion der benutzten Kamera und daraus folgenden Schwierigkeiten bei der Photometrierung beruht. Der Intensitätsabfall von 222 ist in allen jetzt erhaltenen Photogrammen äusserst deutlich und bildet in der Tat die auffälligste Intensitätsänderung beim Übergang von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3.

Auch für andere Linien berechnen sich gemäss der Annahme von THEWLIS Intensitätsänderungen, die bei den neuen Messungen nicht gefunden worden sind. So muss z. B. 400 bei dem Übergang von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 im Vergleich zu $(333+511)$ eine bemerkbare Intensitätserhöhung zeigen, die merkwürdigerweise auch von THEWLIS beobachtet wurde. Jetzt wurde dagegen eine geringfügige Intensitätsabnahme von 400 im Vergleich zu $(333+511)$ beobachtet.

Mit der Annahme von Leerstellen lassen sich aber Intensitäten berechnen, die in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten stehen. Es zeigt sich dabei, dass die erste in Tabelle 3 auf-

[1]) PAULING, L. und SHERMAN, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

genommene Möglichkeit (statistische Verteilung der Leerstellen auf den Lagen 8f) nicht mit den beobachteten Intensitäten verträglich ist. Dagegen weichen bei den Möglichkeiten 2 und 3 die berechneten Intensitätsänderungen so wenig von den beobachteten ab, dass man beide Fälle als möglich ansehen muss. Fall 3 gibt vielleicht eine etwas bessere Übereinstimmung, aber Fall 2 kann doch nicht ausgeschlossen werden.

Es scheint also, als ob die Leerstellen statistisch ungeordnet entweder auf die Lagen (16c) oder auf alle ursprünglichen Eisenatomlagen verteilt sind.

Bei der Diskussion der Leerstellenlagen der Spinellphase im System $MgO-Al_2O_3$[1]) wurde die Möglichkeit angedeutet, dass die Leerstellen in den ursprünglich von Mg eingenommenen Lagen auftreten. Eine analoge Diskussion würde hier ergeben, dass die Leerstellen in den ursprünglichen Fe^{+2}-Lagen auftreten würden. Wir wissen jedoch nicht mit Sicherheit, welche diese Lagen sind. Früher wurde angenommen, dass in Fe_3O_4 8 Fe^{+2} in den Lagen (8f) und 16 Fe^{+3} in den Lagen (16c) untergebracht waren, aber die jetzige Auffassung ist wohl, dass 8 Fe^{+3} in (8f) und 8 Fe^{+3} + 8 Fe^{+2} in (16c) liegen. Dadurch werden die engsten Lagen von den kleinsten Kationen besetzt. Eine dritte Möglichkeit wäre eine vollständig statistische Verteilung von Fe^{+2} und Fe^{+3} auf (8f) und (16c).

Nehmen wir jetzt an, dass die Leerstellen in den früheren Fe^{+2}-Lagen entstehen, so entsprechen die hier erwähnten drei Möglichkeiten der Fe^{+2}-Lagen den drei oben diskutierten Fällen von Leerstellenlagen. Die Unmöglichkeit von Fall 1 würde also die ursprünglich angenommene Verteilung von 8 Fe^{+2} in (8f) und 16 Fe^{+3} in (16c) ausschliessen.

Der Mechanismus bei der Oxydation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 muss unter Annahme von Leerstellen sehr kompliziert sein. Das Gitter von Fe_3O_4 kann wahrscheinlich nicht bestehen, sondern muss niederbrechen, und der Oxydationsprozess muss von einem stetigen Niederbrechen eines eisenreicheren und Aufbau eines eisenärmeren Spinellgitters begleitet sein.

Sehr merkwürdig erschien die von Forestier und Galand[2]) beschriebene Beobachtung, dass der Sauerstoff in γ-Fe_2O_3 so locker

[1]) Hägg, G. und Söderholm, G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88.
[2]) Forestier, H. und Galand, M., C. R. Acad. Sci. Paris **193** (1931) 733.

gebunden ist, dass eine Erhitzung im Vakuum bei 250° genügt, um eine Reduktion zu Fe_3O_4 zu bewirken. Der Verfasser wiederholte diesen Versuch, wobei das Probegefäss vermittels eines Vakuumschlauches mit einer vierstufigen Quecksilberpumpe verbunden war. Das Präparat wurde merkbar reduziert, aber wenn die Verbindung mit der Pumpe aus Glas ausgeführt wurde und eventuelle Dämpfe in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert wurden, ergab eine Erhitzung während 6 Stunden bei 250° keine Reduktion. Im ersten Fall war offenbar die Reduktion entweder durch Quecksilberdämpfe oder Dämpfe vom Gummischlauch verursacht, und ähnliche Reduktionsmittel waren wohl bei den Versuchen von FORESTIER und GALAND wirksam.

Was schliesslich die ferromagnetischen Eigenschaften von γ-Fe_2O_3 betrifft, so ist es klar, dass, wenn die Nachbarfunktionen der verschiedenen Atome in Fe_3O_4 den von HEISENBERG[1]) gegebenen notwendigen Bedingungen für das Entstehen von Ferromagnetismus genügen, dies auch in γ-Fe_2O_3 der Fall sein muss. Die Anzahl der Leerstellen in γ-Fe_2O_3 ist nämlich so klein, dass die Nachbarfunktionen nicht wesentlich geändert werden.

[1]) HEISENBERG, W., Z. Physik **49** (1928) 619.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. Metallographisches Institut.

April 1935.

Über die gleichzeitige Entstehung der Zweier- und Dreierkomplexe bei der Dipolassoziation.

Von

Ichiro Sakurada.

(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto, Abt. G. KITA.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 35.)

Unter Zugrundelegung der Vorstellung, dass bei der Dipolassoziation gleichzeitig dipollose Zweier- und Dreierkomplexe entstehen können, und dass bei solcher Assoziation das Massenwirkungsgesetz gilt, wird eine rechnerische Methode aufgestellt, nach der man aus den gewöhnlichen dielektrischen Daten die Gleichgewichtskonstante der beiden Arten der Assoziation finden kann. Bei den folgenden binären Gemischen wird gefunden, dass tatsächlich Zweier- und Dreierkomplexe gleichzeitig entstehen:

Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff—Brombenzol, Benzol—Nitrobenzol, Hexan—Nitrobenzol und Benzol—Chinolin.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante wird ferner die Assoziationswärme berechnet.

Es wird ferner eine kurze Erwiderung auf die Bemerkung von E. HERTEL und E. DUMONT zu meiner letzten Abhandlung gegeben.

1. Experimentelle Grundlage für das gleichzeitige Vorhandensein von Zweier- und Dreierkomplexe.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde eine rechnerische Methode angegeben, die gestattet, aus den gewöhnlichen dielektrischen Daten eines mit einem dipolfreiem Partner gemischten Stoffes die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle dieses Stoffes zu berechnen. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass bei der Assoziation ein stöchiometrisch wohldefinierter Zweier- bzw. Dreierkomplex entsteht und das bei solcher Assoziation das Massenwirkungsgesetz gilt. An zahlreichen Beispielen wurde festgestellt, dass diese Voraussetzungen nicht nur zutreffen, sondern auch, dass in den meisten Fällen die gebildeten Komplexe dipollos sind.

Die Beziehungen für die Ermittlung der Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle lauten wie folgt:

[1]) SAKURADA, I., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 437.

Beim Vorliegen von Zweierkomplexen

$$P_0 = {}^1/_2\, P_a + a x,$$

$$a = \{1/K\,(P_{0\infty} - {}^1/_2\, P_a)\}^{1/2}, \quad x = \{1/n\,(P_{0\infty} - P_0)\}^{1/2}. \tag{1}$$

Beim Vorliegen von Dreierkomplexen

$$P_0 = {}^1/_3\, P_a + b y,$$

$$b = \{1/K\,(P_{0\infty} - {}^1/_3\, P_a)\}^{1/3}, \quad y = \{1/n^2\,(P_{0\infty} - P_0)\}^{1/3}. \tag{2}$$

Es bedeuten P_0 die Orientierungspolarisation der Substanz bei einer bestimmten Konzentration, $P_{0\infty}$ die der einfachen, P_a die der assoziierten Moleküle, n die Gesamtanzahl Mol Substanz in Liter und K die Gleichgewichtskonstante.

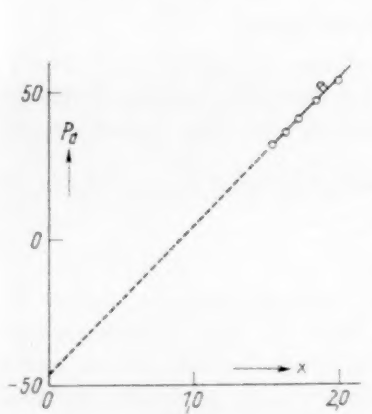


Fig. 1. $P_0 - x$-Funktion für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol bei 10° C.

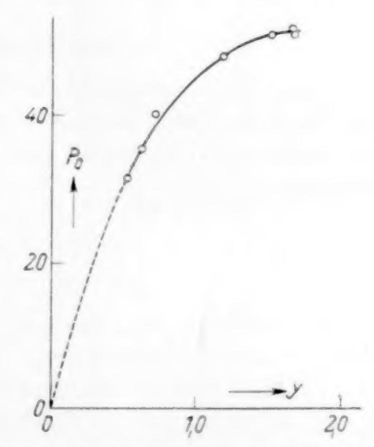


Fig. 2 $P_0 - y$-Funktion für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol bei 10° C.

Durch graphische Darstellung der $P_0 - x$- bzw. $P_0 - y$-Funktion lässt sich sehr einfach die Grösse von P_a und K ermitteln.

Es wurde bei Benzol—Chlorbenzol gefunden, dass die $P_0 - x$-Funktion eine Gerade darstellt, die durch den Nullpunkt geht. In diesem Falle, ist man daher berechtigt zu folgern, dass hier bloss eine Art der Zweierkomplexe ohne Dipolmoment entsteht.

Stellt man nun die $P_0 - x$-Funktion für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol nach den Versuchsdaten von L. H. Das und S. C. Roy[1]) dar, so erhält man die Kurve von Fig. 1. Die Kurve stellt zwar annähernd eine Gerade dar, sie schneidet aber die Ordinate bei einem

---

[1]) Das, L. H. und Roy, S. C., Indian J. Physics **5** (1930) 441.

negativen Werte ab. Weil es nicht möglich ist, dass P_a, d. h. die Orientierungspolarisation der assoziierten Moleküle kleiner als Null ist, ist es klar, dass hier die Annahme, dass nur eine Art der Zweierkomplexe entsteht, nicht zutrifft.

Stellt man nun weiter die P_0-y-Funktion für dasselbe System dar, so erhält man, wie Fig. 2 zeigt, nicht eine Gerade, sondern eine Kurve. Es bedeutet, dass die Annahme, dass bloss eine Art der Dreierkomplexe entsteht, auch nicht zutreffend ist. Man bemerkt doch, dass die Kurve durch Verlängerung annähernd durch den Nullpunkt geht. Es liegt daher die Annahme nahe, dass in diesem Falle gleichzeitig Zweier- und Dreierkomplexe entstehen.

2. Theoretische Betrachtung.

Unter Zugrundelegung der Vorstellung, dass gleichzeitig Zweier- und Dreierkomplexe vorliegen und bei der Bildung der Komplexe das Massenwirkungsgesetz gilt, erhalten wir die folgenden Beziehungen:

$$nP_0 = n_1 P_{0\infty} + {}^1/_2 n_2 P_Z + {}^1/_3 n_3 P_D, \tag{3}$$

$$n_2/n_1^2 = K_Z, \quad n_3/n_1^3 = K_D, \tag{4}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3. \tag{5}$$

Es bedeuten P_Z bzw. P_D die Orientierungspolarisation der Zweier- bzw. Dreierkomplexe, K_Z bzw. K_D die Gleichgewichtskonstante der Bildung von Zweier- bzw. Dreierkomplex, n_1, n_2 und n_3 die Anzahl Mol einzelner Moleküle, die einfache, zweifache und dreifache Moleküle bilden.

Weil es in der früheren Mitteilung festgestellt worden ist, dass in den meisten Fällen die Komplexe dipollos sind, nehmen wir jetzt an, dass

$$P_Z = 0 \quad \text{und} \quad P_A = 0$$

ist; dann ergibt sich aus der Gleichung (3)

$$n_1 = n \cdot (P_0/P_{0\infty}). \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (4), (5) und (6) erhält man schliesslich die folgende Beziehung:

$$K_D \cdot n_1 + K_Z = (n - n_1)/n_1^2. \tag{7}$$

Trägt man in einer Figur n_1 als Abszisse und $(n-n_1)/n_1^2$ als Ordinate auf, so muss die Kurve, wenn die obigen Voraussetzungen zutreffen, eine Gerade darstellen, deren Neigung der Grösse K_D und der Ordinatenabschnitt der Grösse K_Z entsprechen. Es sei noch

darauf hingewiesen, dass $(n-n_1)/n_1^2$ nichts anderes ist als die Gleichgewichtskonstante bei der ausschliesslichen Bildung der dipollosen Zweierkomplexe.

3. Vergleich mit der Erfahrung.

a) Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol.

Fig. 3 zeigt für dieselben Daten wie Fig. 1 und 2 die $(n-n_1)/n_1^2-n_1$-Funktion. In guter Übereinstimmung mit der Theorie stellt die Kurve eine Gerade dar. Es errechnet sich hieraus $K_Z = 0{\cdot}0646$ und $K_D = 0{\cdot}0114$. Fig. 4 zeigt den Vergleich der experimentell gefundenen

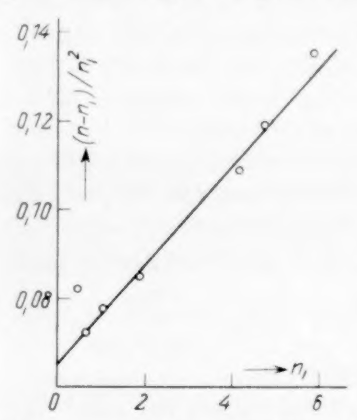


Fig. 3. $(n-n_1)/n_1^2-n_1$-Funktion für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol bei 10° C.

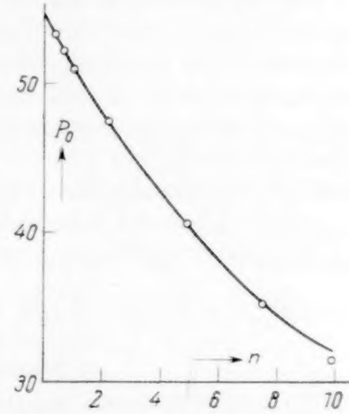


Fig. 4. Vergleich der berechneten und gefundenen P_0-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration n für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol bei 10° C.

und theoretisch durch Gleichung (6) und (7) berechneten P_0-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration. Die ausgezogene Linie stellt den berechneten Verlauf und die Punkte der gemessenen Werte dar. Tabelle 1 gibt die mit Hilfe der K_Z- und K_D-Konstante berechneten n_1-, n_2-, n_3- und P_0-Werte wieder.

Tabelle 1. Konzentration der einfachen, zweifachen und dreifachen Moleküle im $CCl_4-C_6H_5Cl$-System bei 10° C und der Vergleich der berechneten und gemessenen P_0-Werte.

n	0·446	0·79	1·10	2·22	4·92	7·50	9·92
n_1	0·431	0·75	1·02	1·91	3·60	4·78	5·68
n_2	0·012	0·036	0·067	0·236	0·838	1·472	2·08
n_3	0·0008	0·0044	0·011	0·0728	0·485	1·132	1·915
P_0 gef.	53·37	52·43	51·18	47·65	40·40	35·19	31·56
P_0 ber.	53·6	52·4	51·2	47·55	40·34	35·71	32·42

In Tabelle 2 sind die bei verschiedener Temperatur auf ähnliche Weise ermittelten K_Z- und K_D-Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 2. K_Z- und K_D-Konstante für das System von $CCl_4-C_6H_5Cl$ bei verschiedener Temperatur.

Temperatur °C	10	20	30	40	50	60
K_Z	0·0646	0·0557	0·0553	0·0524	0·0484	0·045
K_D	0·0114	0·0105	0·00958	0·00835	0·00776	0·00738

b) Tetrachlorkohlenstoff–Brombenzol.

Aus den Messungen von L. H. DAS und S. C. ROY[1]) geht hervor, dass Brombenzol auch in Tetrachlorkohlenstoff derart assoziiert, dass Zweier- und Dreierkomplexe gleichzeitig entstehen. In Tabelle 3 sind die graphisch ermittelten K_Z- und K_D-Konstanten bei verschiedener Temperatur zusammengestellt.

Tabelle 3. K_Z- und K_D-Konstante für das System von $CCl_4-C_6H_5Br$ bei verschiedener Temperatur.

Temperatur °C	10	20	30	40	50	60
K_Z	0·078	0·072	0·065	0·0608	0·0644	0·0550
K_D	0·0113	0·0102	0·0094	0·0096	0·0070	0·0079

c) Benzol–Chlorbenzol.

Wie in der früheren Mitteilung gezeigt worden ist, bildet Chlorbenzol in Benzollösung nur eine Art der Zweierkomplexe ohne Dipolmoment. Wenn man nun doch so verfährt, wie bei Tetrachlorkohlen-

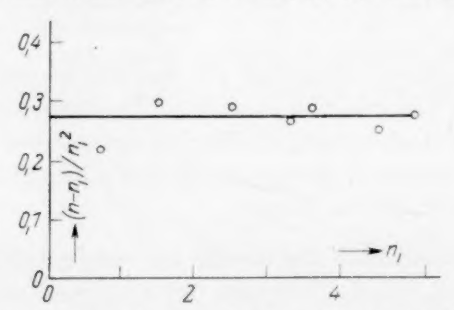


Fig. 5. $(n-n_1)/n_1^2-n_1$-Funktion für Benzol–Chlorbenzol bei 25° C.

stoff–Chlorbenzol, um K_Z und K_D einzeln zu finden, dann erhält man eine Kurve der Fig. 5. Die Kurve stellt annähernd eine Gerade

[1]) DAS, L. H. und ROY, S. C., loc. cit.

dar, die parallel der Abszisse verlaufen. Es ergibt sich hieraus, dass $K_D = 0$ ist. Es sei noch dahingestellt, warum in Benzol keine Dreierkomplexe entstehen.

d) Nitrobenzol.

Es wurde in der früheren Mitteilung gezeigt, dass Nitrobenzol in Benzol-, Hexan- und Schwefelkohlenstofflösung hauptsächlich dipollose Dreierkomplexe bilden. Stellt man für diese drei Systeme die $(n-n_1)/n_1^2 - n_1$-Funktion dar, so erhält man die Kurve von Fig. 6. Jede der drei Kurven stellt annähernd eine Gerade dar. Es ist dabei zu beachten, dass nur die Kurve für Schwefelkohlenstofflösung durch den Nullpunkt geht, während sie bei Benzol bzw. Hexanlösung die Ordinate bei einem bestimmten kleinen positiven Werte schneidet. Es folgt hieraus, dass bei Benzol- und Hexanlösung neben Dreierkomplexen eine kleine Menge von Zweierkomplexen entsteht. Es ist auch nicht zu verkennen, dass die Punkte für reines Nitrobenzol stark von der Kurve abweichen, was darauf hindeutet, dass die Verhältnisse bei reiner Substanz anders sind als bei Lösungen. In Tabelle 4 sind die K_Z- und K_D-Werte angegeben.

Tabelle 4. K_Z- und K_D-Konstante für Nitrobenzol in Schwefelkohlenstoff-, Hexan- und Benzollösung bei 25° C.

Lösungsmittel	Schwefelkohlenstoff	Hexan	Benzol
K_Z	0	0·055	0·16
K_D	1·05	0·41	0·42

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 6. $(n-n_1)/n_1^2 - n_1$-Funktion für Nitrobenzol in den verschiedenen Lösungsmitteln. Kurve 1 Hexan, Kurve 2 Benzol, Kurve 3 Schwefelkohlenstoff.

Fig. 7. $(n-n_1)/n_1^2 - n_1$-Funktion für Chinolin—Benzol.

e) Chinolin — Benzol.

An Versuchsergebnissen von J. ROLINSKI[1]) wurde festgestellt, dass Chinolin in Benzollösung gleichzeitig Zweier- und Dreierkomplexe bildet. Wie Fig. 7 zeigt, stellt die Kurve bis zu hoher Konzentration eine Gerade dar. Die gefundenen Konstanten sind wie folgt:

$$K_Z = 0{\cdot}098 \quad \text{und} \quad K_D = 0{\cdot}0357.$$

4. Berechnung der Assoziationswärme.

Aus der Temperaturabhängigkeit der K_Z- und K_D-Konstante wurde die Assoziationswärme der Zweier- und Dreierkomplexbildung für Chlor- und Brombenzol berechnet (vgl. Fig. 8 und 9).

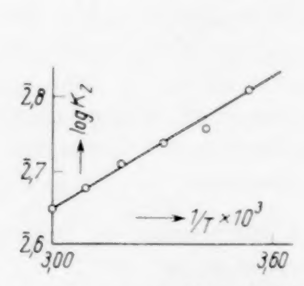


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der K_Z-Konstante für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol.

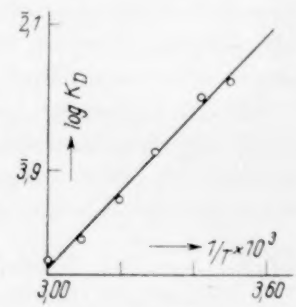


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der K_D-Konstante für Tetrachlorkohlenstoff—Chlorbenzol.

Tabelle 5. Assoziationswärme des Chlor- und Brombenzols.

	Zweierkomplex	Dreierkomplex
Chlorbenzol	1325 cal	1714 cal
Brombenzol	1279 „	1078 „

Assoziationswärme für Zweier- und Dreierkomplexbildung sind in den beiden Fällen von gleicher Grössenordnung und die Werte für Chlor- und Brombenzol weichen auch nicht stark voneinander ab.

5. Erwiderung auf die Bemerkung von E. HERTEL und E. DUMONT[2]) zu meiner letzten Abhandlung.

Vor kurzem haben E. HERTEL und E. DUMONT zu der in meiner letzten Abhandlung angegebenen Methode zur Ermittlung der Dipolmomente assoziierter Moleküle kritisch Stellung genommen. Sie

[1]) ROLINSKI, J., Physik. Z. **29** (1928) 658. [2]) HERTEL, E. und DUMONT, E., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 14.

haben darin recht, dass sie behaupten, dass es bei dem System Benzol—Chloroform nicht zu entscheiden ist, ob Zweier-, Dreier- oder Viererkomplexe entstehen, weil nicht nur die P_0—x- sondern auch die P_0—y- und die P_0—z-Funktion innerhalb der Messfehlergrenze lineare Beziehungen ergeben. Es muss aber dabei berücksichtigt werden, dass das Auftreten von Komplexen mit Dipolmoment selten ist. Wie in der letzten Abhandlung gezeigt worden ist, geht in den meisten Fällen die P_0—x- bzw. P_0—y-Kurve durch den Nullpunkt. Ich glaube, dass man berechtigt ist, eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht, der anderen vorzuziehen, weil es am wahrscheinlichsten ist, dass bei der Assoziation die Dipole sich gegenseitig fast vollkommen kompensieren.

Bei dem zweiten Beispiel, das Hertel und Dumont zeigen, lässt sich die Möglichkeit der ausschliesslichen Bildung von Zweierkomplexen ohne weiteres ausschliessen, weil die P_0—x-Kurve die Ordinate bei einem negativen Werte schneidet. Hertel und Dumont haben leider übersehen, dass gerade hierin ein weiteres gutes Kriterium für die Entscheidung vorliegt.

Ich glaube ferner, dass man vorläufig die unmittelbare Entstehung von Viererkomplexen durch Viererstoss nicht in Betracht zu ziehen braucht.

Es ist natürlich theoretisch fraglich, ob das Massenwirkungsgesetz über den ganzen Konzentrationsbereich von 0 bis 100% ohne weiteres als streng gültig angenommen werden darf. Es ist aber doch Tatsache, dass man manchmal über den ganzen Bereich fast konstante Grösse der Gleichgewichtskonstanten findet. In den meisten Fällen weichen die gefundenen K-Werte bei reiner Substanz ziemlich stark von den anderen Werten ab.

Ich glaube natürlich auch nicht, dass diese Methode für das Problem der Assoziation so weitgehend und endgültig anwendbar ist. Es wurde bloss versucht zu zeigen, wie man unter vereinfachten Annahmen die zahlreichen Versuchsergebnisse etwas eingehender verstehen und deuten kann, als es bisher geschehen ist.

Molekülbau und Kristallsymmetrie.

Feinstrukturanalyse des 1, 3, 5-Benzoltricarbonsäuretriäthylesters.

Von

Eduard Hertel und **Eugen Dumont.**

(Aus der physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 35.)

Der 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretriäthylester kristallisiert hexagonal-pyramidal. $J_a = 11{\cdot}3$ Å, $J_c = 20{\cdot}1$ Å. Der Elementarkörper enthält sechs Formelgewichte. Ein Teil der Kristalle gehört der Raumgruppe C_6^2, ein anderer C_6^3 an. Die beiden Arten unterscheiden sich durch den Drehungssinn der Helicohexagyre, die den Kristallbau beherrscht. Die Eigensymmetrie des Moleküls ist C_1. Trotzdem dürfte seine Gestalt die erzeugende Symmetrie des Kristalls bestimmen.

In den letzten Jahren ist unsere Kenntnis vom strukturellen Feinbau kristallisierter aromatischer Verbindungen durch die Mitteilung zahlreicher röntgenographischer Strukturanalysen sehr vermehrt worden, so dass wir allmählich in die Lage versetzt werden, allgemeinere Gesetzmässigkeiten, die sich geltend machen, zu erkennen. Das merkwürdigste Ergebnis ist wohl, dass die Eigensymmetrie, die die Moleküle der aromatischen Körper im Kristallgitter aufweisen, durchweg geringer ist, als ihre Konstitutionsformel erwarten lässt. Zeigen die Kristalle einer aromatischen Verbindung höhere Symmetrie, wie z. B. *p*-Bromphenol, Trinitrojodbenzol, *o*-Toluolsulfamid (tetragonal), Trinitroresorcin, Trinitrophloroglucin, Trinitrobrombenzol (hexagonal) und andere mehr, so ist das durchweg darauf zurückzuführen, dass sich mehrere niedrigsymmetrische Moleküle zu einem Gebilde mit tri-, tetra- oder hexagonaler Symmetrie zusammenlagern, oder dass die niedrigsymmetrischen Moleküle sich im Rhythmus einer Helicotetragyre oder Helicohexagyre aneinander reihen. Hin und wieder treffen wir Strukturen an, bei denen sich die theoretisch zu erwartende Symmetrie des Moleküls in verzerrter Form in den Röntgenogrammen noch erkennen lässt, so beim Hexamethylbenzol oder beim Triphenylbenzol.

Wir haben nun die kristallographische Literatur daraufhin durchgesehen, ob sich nicht doch Körper finden lassen, bei denen die

theoretisch zu erwartende Eigensymmetrie des Moleküls im Kristallgitter auftritt und die Symmetrie des strukturellen Aufbaues des Kristalls bestimmt. Als einzigen Körper, für den das auf Grund seines Formelbildes und seines Makrokristallbaues zutreffen könnte, fanden wir den Triäthylester der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure. Das Molekül des Trimesinsäureesters könnte auf Grund seiner Konstitution die Symmetrie C_3, vielleicht sogar C_{3v} haben. Nach kristallographischen Untersuchungen von VERNADSKY[1]) kristallisiert der Körper hexagonal, nach TARASSENKO[2]) hexagonal-pyramidal. Nach TARASSENKO ist das Achsenverhältnis $a:c = 1:1{\cdot}82$.

Kristallstrukturanalyse des 1, 3, 5-Benzoltricarbonsäuretriäthylesters.

Darstellung und Kristallzüchtung: Durch Eintragen von Silbercarbonat in die siedende wässerige Lösung von Trimesinsäure erhielten wir das Silbersalz der Trimesinsäure, das sich mit Äthyljodid zum Triäthylester der Trimesinsäure umsetzt. Dieser wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Smp. 134° bis 135°. Aus der gesättigten Lösung in Benzol kristallisiert der Ester beim Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadeln aus. Diese sind nur selten gut ausgebildete sechsseitige Prismen, meist erhält man langgestreckte, nach den Enden zu spitz zulaufende Gebilde. Der Befund von VERNADSKY, dass die Winkel stark schwanken, konnte bestätigt werden. Trotzdem gelang es, ausgezeichnete Justierungen des Kristalls zu erzielen, so dass wir nach den Methoden von LAUE, POLANYI und WEISSENBERG recht gute Röntgenaufnahmen erhielten.

Elementarkörper: Die Identitätsperioden in Richtung der Hauptachse und der beiden Nebenachsen wurden durch Schichtliniendiagramme nach POLANYI ermittelt.

Drehdiagramm [0001]. Durchmesser 114·8 mm.

n	$2e$	μ	$\sin \mu$	J_c
1	8·9	4° 26′	0·077	20·0
2	17·5	8° 40′	0·151	20·4
3	27·1	13° 16′	0·230	20·1
4	36·8	17° 41′	0·308	20·0
5	47·5	22° 40′	0·385	20·0
6	58·8	27°	0·454	20·3
				$J_c = 20{\cdot}1$ Å

[1]) VERNADSKY, Z. Kristallogr. **15** (1889) 473. [2]) TARASSENKO, J. Soc. phys. chim. russe **30** (1898) 283.

Drehdiagramm $[11\bar{2}0]$. Durchmesser 71 mm.

n	$2e$	μ	$\sin \mu$	J_a
1	10	8°	0·135	11·2
2	20·2	15° 52′	0·273	11·3
3	32·1	24° 20′	0·412	11·2
4	46·0	32° 55′	0·544	11·3
				J_a = 11·3 Å

Drehdiagramm $[10\bar{1}0]$. Durchmesser 114·8 mm.

n	$2e$	μ	$\sin \mu$	J_b
1	8·8	4° 20′	0·076	20·2
2	18·2	9°	0·158	19·6
3	27·2	13° 20′	0·231	20·0
4	37·4	18°	0·310	19·9
5	49·0	23° 6′	0·392	19·7
6	60·2	27° 40′	0·460	20·1
7	75	33° 10′	0·547	19·7
				J_b = 19·9 Å

Die Identitätsperioden der Nebenachsen verhalten sich wie $1:\sqrt{3}$, das Achsenverhältnis beträgt $a:c = 1:1·78$. Der hexagonale Elementarkörper enthält sechs Formelgewichte $C_6H_3(COOC_2H_5)_3$. $M = 294$. $D = 1·35$.

Translationsgruppe und Raumgruppe: Mit Hilfe des Röntgengoniometers nach WEISSENBERG wurden die drei Hauptäquatoren aufgenommen. Da sich die Auslöschungsgesetze aus diesen Aufnahmen vollständig ergaben, erübrigte sich die röntgengoniometrische Aufnahme der Schichtlinien höherer Ordnung. Die Aufnahme [0001]-Äquator zeigt hexagonalen Rhythmus sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensitätsverteilung der Interferenzen. Bei orthorhombischer Indizierung nach der quadratischen Form: $\sin^2 \vartheta = 0·0047\, h^2 + 0·0015\, k^2 + 0·0015\, l^2$ ergibt sich das Auslöschungsgesetz: $hk0$ löscht aus, wenn $h + k \neq 2\, p$ ist, bei hexagonaler Indizierung sind alle Interferenzen, die aus der quadratischen Form abgeleitet werden können, nachzuweisen. Es liegt also ein einfaches hexagonales Translationsgitter vor. Translationsgruppe Γ_h.

Die beiden WEISSENBERG-Films mit den Nebenachsen als Drehachsen lassen als einziges systematisches Interferenzgesetz nur erkennen: $[00 0 l]$ tritt nur in 6., 12., 18. Ordnung auf. Von allen Interferenzen hat 0006 die grösste Intensität, 00012 die zweitgrösste. Da im Hinblick auf die komplizierte Zusammensetzung der Verbindung mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich streuende Atome

in allgemeiner Punktlage befinden, muss die Auslöschung durch die Raumgruppe bedingt sein. Das Gesetz $000l$ löscht aus, wenn l nicht durch 6 teilbar ist, wird nur von vier Raumgruppen des hexagonalen Systems verlangt, von denen je zwei sich nur durch den Drehungssinn der Helicohexagyren unterscheiden. Es sind die Raumgruppen C_6^2, C_6^3, D_6^2, D_6^3. Die Kristalle der Klasse C_6 unterscheiden sich von denen der Klasse D_6 durch die Symmetrie ihrer LAUE-Bilder, aufgenommen mit Röntgenstrahlen, die parallel der Hauptachse eingestrahlt werden, und zwar verlangt die Klasse C_6 die Symmetrie C_6, während D_6

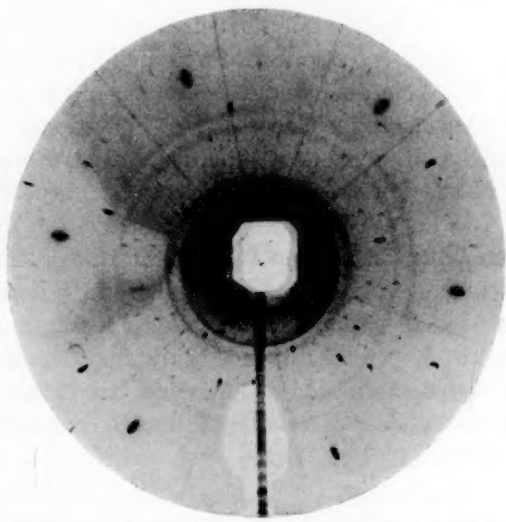


Fig. 1. LAUE-Diagramm von 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretriäthylester, aufgenommen mit Röntgenstrahlen, die parallel der kristallographischen Hauptachse einfielen. Symmetrie C_6.

die Symmetrie C_{6v} für das LAUE-Diagramm fordert. Wir haben nun eine Reihe von LAUE-Diagrammen von unseren Kristallen angefertigt, die zweifelsfrei die Symmetrie C_6 zeigen. Durch die Interferenzen vom Typ $h0\bar{h}l$ und vom Typ $hh\overline{2h}l$ lassen sich gerade Linien ziehen, die Winkel von 60° bzw. 30° miteinander bilden. Die übrigen Interferenzen sind zu diesen Geraden nicht spiegelbildlich gelagert (Fig. 1). Die LAUE-Diagramme verschiedener Kristalle können sich durch den Drehungssinn in der Anordnung der Interferenzen unterscheiden.

Auf Grund der genannten Befunde kommen wir zu dem Schluß, daß die Kristalle teilweise der Raumgruppe C_6^2, teilweise der Raum-

gruppe C_6^3 angehören. Da sich diese beiden Raumgruppen durch den Drehungssinn der Helicohexagyren unterscheiden, ist zu schliessen, dass ein Teil der Kristalle rechts-Helicohexagyren, ein anderer Teil links-Helicohexagyren enthält, die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen beider Formen dürfte gleich gross sein. Unsere Beobachtungen deuten sogar darauf hin, dass innerhalb eines Kristalls längs der Hauptachse die beiden Formen miteinander abwechseln können (Zwillingsbildung).

Die Raumgruppen $C_6^{2,3}$ verlangen sechs Bausteine der Eigensymmetrie C_1. Da der Elementarkörper sechs Formelgewichte enthält, ist das symmetrielose Molekül der Baustein des Kristallgitters, dessen hexagonale Symmetrie erzeugt wird durch eine Helicohexagyre, längs deren sich die Moleküle aneinander reihen. Wir vermuten, dass die Moleküle verhältnismässig ebene Gebilde sind, deren Molekülebene (bestimmt durch den Benzolkern) in der (0001)-Ebene liegt. Die Dimensionen des Moleküls und des Elementarkörpers lassen diese Deutung zu. Die hohe Intensität der Interferenzen $000l$ sprechen auch dafür, dass die Netzebenen $000l$ dicht belegt sind.

Wenn auch die Symmetrie des Moleküls im Kristallgitter nicht trigonal ist, so liegt doch der Gedanke nahe, dass die dreieckige Form des Moleküls die Aggregation zur Ausbildung der Helicohexagyre veranlasst, so dass letzten Endes doch eine Beziehung zwischen der konfigurativen Gestalt des Moleküls und der Symmetrie des Kristalls festzustellen ist.

Die eindimensionale Änderung des Kristallgitters beim Übergang von Veronal zu Dial.

Von

Eduard Hertel.

(Aus der physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. 4. 35.)

1. Dial kristallisiert monoklin. $J_a = 14·5$ Å, $J_b = 7·1$ Å, $J_c = 21$ Å, $\beta = 100°$. 8 Formelgewichte Diallylbarbitursäure im Elementarkörper, Translationsgruppe Γ'_m.

2. Veronal kristallisiert monoklin, pseudo-rhombisch, $J_a = 14·4$ Å, $J_b = 7·1$ Å, $J_c = 9·7$ Å, $\beta = 90°$. 4 Formelgewichte Diäthylbarbitursäure im Elementarkörper, Translationsgruppe Γ'_m.

3. Durch Ersatz der Methylgruppen im Veronal durch Vinylgruppen (Übergang zum Dial) wird die Bildung des Kristallgitters nur in einer Richtung beeinflusst. Die Identitätsperiode J_c wird um eine Ångströmeinheit gestreckt und verdoppelt. Die anderen Hauptidentitätsperioden, Translationsgruppe und Auslöschungsgesetze bleiben dieselben.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über den Einfluss von Substituenten auf die Eigenschaften der Moleküle interessierte es, im Anschluss an die vor einiger Zeit durchgeführte röntgenographische Strukturanalyse des Veronals[1]) den strukturellen Feinbau des Dials aufzuklären. Man kann sich Dial aus Veronal abgeleitet denken durch den Ersatz der beiden Methylgruppen der Diäthylbarbitursäure durch Vinylgruppen. Die grosse Analogie in der physiologischen Wirkung der beiden Körper legt den Gedanken nahe, dass dieser Ersatz keine sehr grossen Veränderungen in den Valenz- und Nebenvalenzverhältnissen des Moleküls hervorruft. In der Tat zeigt der strukturelle Feinbau der Kristalle auch eine weitgehende Ähnlichkeit.

Kristallstrukturanalyse der Diallylbarbitursäure.

Die Verbindung konnte durch Kristallisation aus wässeriger Lösung in sehr schönen, wohlausgebildeten Kristallen erhalten werden, die dem monoklinen System angehören. Schichtlinienaufnahmen mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen ergeben als Abmessungen des Elementarkörpers

$$J_a = 14·5 \text{ Å}, \quad J_b = 7·1 \text{ Å}, \quad J_c = 21 \text{ Å}, \quad \beta = 100°.$$

[1]) Hertel, E., Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 279.

Die Dichte wurde pyknometrisch bestimmt zu 1·278. Der Elementarkörper enthält also:

$$Z = \frac{14{\cdot}5 \cdot 7{\cdot}1 \cdot 21 \cdot 0{\cdot}985 \cdot 1{\cdot}28 \cdot 0{\cdot}606}{208} \sim 8$$

Formelgewichte $C_{10}H_{12}O_3N_2 = 208$.

Die röntgengoniometrischen Aufnahmen der Äquatoren und einiger Schichtlinien mit verschiedenen kristallographischen Achsen als Drehachsen wurden mit Hilfe der quadratischen Form indiziert. Sie lassen als systematische Auslöschungsgesetze eindeutig erkennen:

hkl löscht aus, wenn $h+k$ ungerade ist,
$h0l$ löscht aus, wenn irgendein Index ungerade ist.

Da im Hinblick auf den komplizierten Bau der Verbindung mit Sicherheit angenommen werden kann, dass sich streuende Atome in allgemeiner Punktlage befinden, müssen die Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sein. Da hkl immer auslöscht, wenn $h+k$ ungerade ist, liegt ein nach der angegebenen Indizierung seitenflächenzentriertes monoklines Translationsgitter Γ'_m vor. Die Raumgruppe kann nicht eindeutig bestimmt werden. In Frage kommen C^6_{2h}, C^4_s, aber auch C^3_{2h}, C^3_2, C^3_s.

Vergleich der Kristallstrukturen des Dials und des Veronals.

Die Elementarkörperdimensionen des Dials und des Veronals stimmen für zwei Achsen innerhalb der Messfehlergrenzen überein, in Richtung der dritten Achse ist die Identitätsperiode beim Dial etwas über doppelt so gross als beim Veronal. Um den Vergleich besser durchführen zu können, indizieren wir das Veronal in Parallele zu Dial um, so dass sich ergibt:

$$J_a = 14{\cdot}4 \text{ Å}, \; J_b = 7{\cdot}1 \text{ Å}, \; J_c = 9{\cdot}7 \text{ Å}, \; \beta = 90°.$$

Die Auslöschungsgesetze lauten dann:

hkl löscht aus, wenn $h+k$ ungerade ist,
$h0l$ löscht aus, wenn irgendein Index ungerade ist.

Es sind die gleichen wie beim Dial.

So ergibt sich der Schluss, dass der Ersatz der Methylgruppen im Veronal durch Vinylgruppen folgenden Einfluss auf die gitterbildenden Kräfte des Moleküls ausübt. In zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen findet keine nachweisbare Änderung statt, so dass in beiden Fällen flächenzentrierte, rechteckige Molekülnetze mit gleichen Abmessungen entstehen. Die Interferenzen auf den WEISSENBERG-Films [001] für Veronal und Dial lassen sich geometrisch zur

Deckung bringen (bezüglich ihrer Intensitäten weichen sie natürlich voneinander ab). In der dritten Richtung jedoch treten erhebliche Änderungen ein. Zunächst wird der Winkel geändert, den die *c*-Achse mit der *a*-Achse bildet (Veronal 90°, Dial 100°), sodann wird der Netzebenenabstand vergrössert, was auf die grössere Raumbeanspruchung der Vinylgruppe gegenüber der Methylgruppe zurückzuführen ist, endlich wird die Molekülzahl verdoppelt (kristallographische Polymerisation), so dass die Identitätsperiode J_c mehr als doppelt so gross ist als beim Veronal (Veronal 9·7 Å, Dial 21 Å). Die Packung ist beim Dial (Dichte 1·28) dichter als beim Veronal (Dichte 1·22), vermutlich infolge der Polymerisation und des geringeren Wasserstoffgehaltes (Dial 5·8 %, Veronal 6·5 %). Bei gleicher Anzahl Wasserstoffatome enthält die Vinylgruppe die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome.

Bemerkungen zum Kristallgitter des Veronals.

Die weitgehende Analogie im Kristallgitterbau zwischen Dial und Veronal legt den Gedanken nahe, dass auch das Veronal im monoklinen Kristallsystem kristallisiert und die rhombische Erscheinungsform nur darauf zurückzuführen ist, dass der Winkel β sehr nahe bei 90° liegt. Gegen meine Auffassung, die Kristalle seien dem rhombischen System einzuordnen, haben Fischer und Kofler[1]) Bedenken geltend gemacht. Zwar haben auch diese Autoren in ihrer Arbeit über das Veronal „an diesen Kristallen einige Konstanten gefunden, die für das rhombische Kristallsystem sprechen, wie z. B. die gerade Auslöschung in der ganzen Stengelzone bei den prismatisch ausgebildeten Veronalkristallen. Dagegen hat der monosymmetrische Bau der Kristalle uns — (die Autoren) — veranlasst, dieselben dem monoklinen Kristallsystem einzugliedern". Nun geht aus meinen Röntgenaufnahmen nach der Weissenberg-Methode ganz eindeutig hervor, dass das Kristallgitter des Veronals auf drei Hauptachsen zu beziehen ist, die innerhalb der Messfehlergrenzen senkrecht aufeinander stehen. Ausserdem geht aus meinen Aufzeichnungen von damals hervor, dass an den von mir untersuchten Kristallen die acht Flächen der Bipyramide {111} immer vorhanden und gut ausgebildet waren. Trotzdem habe ich mich inzwischen davon überzeugt, dass die Kristalle nur pseudorhombisch sind, nach den geltenden

[1]) Fischer und Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. **270** (1932) 207. Kofler, A. und Fischer, R., Arch. Pharmaz. u. Ber. **270** (1932) 441.

Grundsätzen der Kristallographie also streng genommen dem monoklinen System eingeordnet werden müssen. Der Grund dafür ist, dass die Interferenzen $h0l$, $h0l$, $h0l$, $h0l$ zwar symmetrisch zu den Interferenzen von $h00$ und $00l$ angeordnet sind, die Intensitäten $h0l$ und $h0l$ jedoch nicht immer einander gleich sind. Es handelt sich also hier um einen der Fälle, in denen zwischen monoklinem und rhombischem System kaum zu unterscheiden ist (vgl. Trinitrotoluol). Alle Widersprüche verschwinden, wenn man sagt, die Kristalle sind monoklin-pseudorhombisch.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Besorgung der Röntgenröhre. Herr E. Ochiai fertigte einige Röntgenogramme an.

Beitrag zur Deutung der Reaktion zwischen Allylsenföl und Piperidin.

Von

Willy Herold.

(Aus dem Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 35.)

Aus den von R. Kremann und R. Riebl gemessenen Extinktionswerten von Allylsenföl—Piperidin-Gemischen wird die MWG-Gleichung der Reaktion zwischen Allylsenföl und Piperidin abgeleitet. Die Extinktion entspricht der für Thioharnstoff abgeschätzten Absorption.

In einer Reihe von Untersuchungen befassen R. Kremann und Mitarbeiter sich mit der Aufgabe, aus der Konzentrationsabhängigkeit einiger physikalischen Eigenschaften binärer Systeme festzustellen, ob in solchen Mischungen die Komponenten als solche vorhanden sind oder ob sie zu Komplexen eventuell von stöchiometrischer Natur zusammentreten. Von besonderer Bedeutung ist hierbei, dass auch die Lichtabsorption in die Untersuchungen einbezogen wurde. Denn da die Absorption zum mindesten dann auf die Bildung eines Assoziates und auf die einer Valenzverbindung in grössenordnungsmässig erheblich verschiedener Weise anspricht, wenn die chemische Koppelung in der Nachbarschaft oder unmittelbar an dem absorbierenden Molekülteil angreift, ist in vielen Fällen die Möglichkeit gegeben, eindeutig zwischen Assoziat und Valenzverbindung zu unterscheiden. Gleichzeitig gibt die Lage der Extremwerte im Absorptionsintensitäts/Molenbruch-Diagramm[1]) in bekannter Weise die Zahl der an der Bildung des Komplexes beteiligten Komponenten.

Beispiele für sehr starke Änderungen der Extinktion — d. h. also für die Bildung einer Valenzverbindung — sind in den von Kremann bzw. Pestemer und Mitarbeitern untersuchten Systemen:

1. das Gemisch aus Propionaldehyd und Äthanol[2]), bei welchem infolge der Halbacetalbildung die Absorption des Aldehyds im

---

[1]) Und zwar muss die Abweichung der Extinktion von dem additiven Wert als Funktion des Molenbruches aufgetragen werden. Einzelheiten siehe Pestemer, M., Z. Elektrochem. **40** (1934) 493. [2]) Pestemer, M. und Bernstein, P., Mh. Chem. **63** (1933) 236.

Extremfall (Molenverhältnis 1:1) auf etwa $^1/_5$ des additiv berechneten Wertes gesunken ist, und

2. das System Allylsenföl—Piperidin[1]), das ebenfalls einen Extremwert der Extinktion bei dem Molenverhältnis 1:1 aufweist; und zwar steigt die Extinktionsintensität auf etwa das Fünffache des additiven Wertes unter gleichzeitiger sehr geringer Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen.

Die Reaktionswärme zwischen Allylsenföl und Piperidin ist nun so gross, dass in unverdünnten Mischungen Zersetzungserscheinungen und Verfärbungen auftreten. Daher haben R. Kremann und R. Riebl diese Untersuchung an alkoholischen Lösungen vorgenommen, welche so viel Allylsenföl und Piperidin enthalten, dass die Summe der Konzentrationen stets 0·100 Mol pro Liter beträgt. Da die Gesamtextinktion sich additiv aus den Extinktionen der Komponenten zusammensetzt und proportional den Konzentrationen der absorbierenden Stoffe ist, müsste es möglich sein, aus den experimentell bestimmten Extinktionswerten die MWG-Gleichung für die Umsetzung zwischen Allylsenföl und Piperidin abzuleiten.

Die Konzentration des Allylsenföls werde mit a, die des Piperidins mit b und die der aus beiden entstehenden Verbindung mit c bezeichnet (Index $0 =$ Anfangskonzentration). Da das Extinktion/Molenbruch-Diagramm einen Extremwert bei gleichen Molen beider Substanzen aufweist, soll der einfache Fall angenommen werden, dass das Reaktionsprodukt aus je einem Molekül der beiden Komponenten besteht; hierfür gilt:

$$a_0 = a + c. \qquad (1)$$

$$b_0 = b + c. \qquad (2)$$

$$a \cdot b/c = k_1. \qquad (3)$$

Durch Kombination dieser Gleichungen resultiert

$$\frac{(a_0 - c) \cdot (b_0 - c)}{c} = K_1 \qquad (4)$$

oder

$$(a_0 \cdot b_0/c) + c = K_1 + (a_0 + b_0) \equiv K_2, \qquad (4\text{a})$$

weil $a_0 + b_0$ konstant gleich 0·1 ist. (4a) ergibt

$$c = K \pm \sqrt{K^2 - a_0 b_0} \qquad (4\text{b})$$

mit

$$K = {}^1/_2 K_2 = {}^1/_2 [K_1 + a_0 b_0]. \qquad (4\text{c})$$

Da für a_0 oder b_0 gleich 0 auch $c = 0$ sein muss, hat nur die negative Wurzel in (4b) physikalisch Sinn.

---

[1]) Kremann, R. und Riebl, R., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 372.

Die Lichtextinktion $\log (J_0/J)$ einer Lösung von d cm Schichtdicke ist bei a Mol Senföl (dekadischer Absorptionskoeffizient k_1[1]) und c Mol des Reaktionsproduktes (Koeffizient k_2) im Liter gegeben durch[2])

$$\left.\begin{aligned}\log (J_0/J) &= d\{a k_1 + c k_2\}\\ &= d\{a_0 k_1 + c(k_2 - k_1)\}\\ &= d\{a_0 k_1 + k_3[K - \sqrt{K^2 - a_0 b_0}]\}\end{aligned}\right| \tag{5}$$

mit

$$k_3 = k_2 - k_1. \tag{5a}$$

Kremann und Riebl berechnen für das Maximum der Extinktionskurve

$$\varepsilon = \frac{\log (J_0/J)}{d(a_0 + b_0)} = \frac{\log (J_0/J)}{0{\cdot}100 \cdot d}, \tag{6}$$

so dass

$$0{\cdot}1 \cdot \varepsilon = a_0 k_1 + k_3[K - \sqrt{K_2 - a_0 b_0}] \tag{7}$$

ist. Tabelle 1[3]) enthält die für verschiedene Molenverhältnisse Allylsenföl/Piperidin gemessenen ε-Werte.

Bei der Auswertung der Tabelle ist zu beachten, dass Punkt VI aus irgendeinem Grunde fehlerhaft ist, da er, wie aus Fig. 1 und 2 hervorgeht, sowohl bei der Auftragung von $\log \varepsilon$ als auch der Abweichung der experimentellen Extinktionswerte von den additiv berechneten Werten als Funktion des Molenbruches

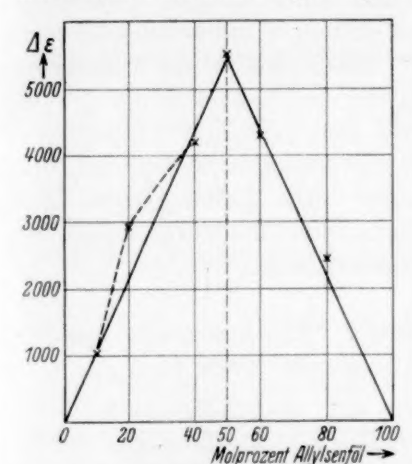


Fig. 1. Abweichungen der Extinktion von der Additivität.

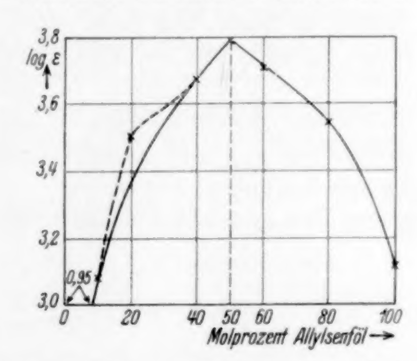


Fig. 2. $\log \varepsilon$ als Funktion des Allylsenfölgehaltes.

[1]) Die Ausführungen beziehen sich auf die maximale Absorption. Dekadischer Absorptionskoeffizient $k = \frac{\log (J_0/J)}{c \cdot d}$, wo c die wahre Konzentration ist; Extinktionskoeffizient $\varepsilon = \frac{\log (J_0/J)}{d(a_0 + b_0)}$. [2]) Die Extinktion des Piperidins in dem betreffenden Frequenzbereich kann nach den Messungen von R. Kremann und R. Riebl vernachlässigt werden. [3]) Aus Tabelle 1 der Arbeit Kremann und Riebl (loc. cit.) entnommen.

in unwahrscheinlich hohem Masse herausfällt. In einer privaten Mitteilung billigt Herr KREMANN diese Ansicht und führt den für quantitative Auswertungen zu hohen Messfehler dieses Punktes darauf zurück, dass in der betreffenden Veröffentlichung lediglich beabsichtigt war, Typen der Absorptionskurven binärer Systeme zu finden, so dass es genügte, für die ersten Messungen Mikroküvetten zu benutzen, ohne zunächst die angegebenen Schichtdicken zu kontrollieren; erst in einer späteren Arbeit[1]) wurde in dem Institut des Herrn KREMANN die Technik zur genauen Reproduktion der Schichtdicken bei solchen Küvetten ausgearbeitet und bei allen weiteren Untersuchungen angewandt. Punkt VI darf also bei der folgenden Berechnung nicht berücksichtigt werden.

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 1 in die Gleichungen (7) und (5a) erhält man:

$$k_1 = 1{\cdot}38 \cdot 10^3 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^3, \quad k_2 = 12{\cdot}05 \cdot 10^3 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^3,$$
$$K = 0{\cdot}0501 \pm 0{\cdot}0001.$$

Nach (4c) ist also

$$K_1 = a \cdot b/c = 0{\cdot}0002 \pm 0{\cdot}0002, \tag{8}$$

d. h. das Gleichgewicht liegt zwischen einer völligen Umsetzung ($K_1 = 0$) des verfügbaren Allylsenföls und einer immerhin sehr weitgehenden Umsetzung ($K_1 = 0{\cdot}0004$). Diese sehr starke Umsetzung steht in sehr guter Übereinstimmung mit der oben erwähnten grossen Reaktionswärme und passt auch, wie Herr KREMANN freundlicherweise mitteilt, gut zu dem Verlauf des Viscosität/Molenbruch-Diagramms: „Die Reibungskurve gibt ein selten scharfes Maximum bei der Zusammensetzung 1:1."

Tabelle 1. Experimentelle Werte für ε_{max} der alkoholischen Lösungen von Allylsenföl—Piperidin-Gemischen.

Nr.	Konzentration Allylsenföl	Konzentration Piperidin	ε_{max} [2])
I	0·100	0	12_{90}
II	0·080	0·020	34_{90}
III	0·060	0·040	50_{20}
IV	0·050	0·050	61_{50}
V	0·040	0·060	46_{80}
VI	0·020	0·080	31_{70}
VII	0·010	0·090	12_{00}
VIII	0	0·100	0·89

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Werte für ε_{max}.

Nr.	ε_{max} ber.	ε_{max} exp.	$\log \varepsilon_{max}$ ber.	$\log \varepsilon_{max}$ exp.	$\Delta \log \varepsilon$
I	1380	1290	3·14	3·11	+0·03
II	3238	3490	3·51	3·54	−0·03
III	5096	5020	3·71	3·70	+0·01
IV	6025	6150	3·78	3·79	−0·01
V	4820	4680	3·68	3·67	−0·01
VI	2410	[3170]	3·38	[3·50]	[+0·12]
VII	1205	1200	3·08	3·08	±0·00

[1]) PESTEMER, M. und LITSCHANER, B., Mh. Chem. **65** (1935) 259. [2]) Entsprechend den Angaben von KREMANN und RIEBL sind die 3. und 4. Stelle wegen mangelnder Genauigkeit klein gedruckt.

Unter Annahme einer völligen Umsetzung errechnen sich für die Extinktion die in Tabelle 2 angeführten Werte, welche, wenn von Punkt VI abgesehen wird, innerhalb der Fehlergrenze — etwa 0·03 im $\log k$ — mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Das Reaktionsprodukt ist wahrscheinlich ein substituierter Thioharnstoff. Es ist also noch zu untersuchen, ob die Extinktion des Allylsenföl—Piperidin-Gemisches mit der Absorptionskurve eines Thioharnstoffes übereinstimmt. Messungen über die Absorption der Thioharnstoffe liegen meines Wissens noch nicht vor; es besteht aber die Möglichkeit, Lage und Intensität des Absorptionsmaximums abzuschätzen: Da $=CO$- und $=CS$-Gruppe in vielen Eigenschaften ihrer Derivate weitgehende Ähnlichkeit besitzen, wird für ν_{max} und $\log k_{max}$ mit einiger Näherung die Beziehung bestehen (E = Eigenschaft)

$$E_{\text{Harnstoff}} + E_{\text{Thioketon}} - E_{\text{Keton}} = E_{\text{Thioharnstoff}}. \qquad (9)$$

Gemessen ist die Absorption von Dianisylthioketon[1]; als CO-Derivat würde dem etwa (nicht völlig!) Benzophenon entsprechen, dessen Absorption ebenfalls bekannt ist[2]. Das Absorptionsmaximum des Harnstoffes liegt nach Messungen von LEY und ARENDS[3]) kurzwelliger als 52000 cm^{-1} und höher als 2·8 im $\log k$, und zwar ist nach der Form der langwelligen Absorptionsgrenze das Maximum bei 54000 bis 56000 cm^{-1} und 3·4 bis 3·6 im $\log k$ zu erwarten. Tabelle 3 bringt die Absorptionsdaten dieser drei Substanzen (abgerundete Werte) und die daraus nach (9) geschätzten Werte für Thioharnstoff

Tabelle 3. Absorptionsdaten.

Substanz	ν_{max}	$\log k_{max}$
Dianisylthioketon .	$17 \cdot 10^3$ cm^{-1}	2·5
Benzophenon . . .	$29 \cdot 10^3$ cm^{-1}	2·0
Harnstoff	$[54—56] \cdot 10^3$ cm^{-1}	3·4—3·6
Thioharnstoff (ber.)	$(42—44) \cdot 10^3$ cm^{-1}	3·9—4·1
„ (exp.)	$40 \cdot 10^3$ cm^{-1}	4·08
Differenz	$(2—4) \cdot 10^3$ cm^{-1}	0—0·2

[1]) DONLE, H. L. und VOLKERT, G., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 60. [2]) HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 265. Die CO-Absorption des dem Dianisylthioketon völlig entsprechenden Dianisylketon ist zu stark von der Phenylabsorption überlagert. [3]) LEY, H. und ARENDS, B., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 177.

im Vergleich mit den für das Reaktionsprodukt aus Allylsenföl und Piperidin gefundenen Daten[1]. In Anbetracht der in (9) enthaltenen groben Näherung dürfte die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Absorptionsdaten als überraschend gut zu bezeichnen sein; damit gewinnt die Aussage, dass das Reaktionsprodukt ein substituierter Thioharnstoff ist, erheblich an Wahrscheinlichkeit.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, Herrn R. KREMANN, Graz, für sein liebenswürdiges Eingehen auf alle Fragen und für die wertvollen Hinweise, die ich erhalten habe, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

[1]) ν_{max} nach den Messungen von KREMANN und RIEBL, $\log k_{max}$ oben berechnet ($k_{max} = k_2$).

Versuche zur „Elektrolyse" fester Legierungen.

Von

W. Jost und R. Linke.

(Eingegangen am 30. 4. 35.)

Bei Stromdurchgang durch glühende Drähte einer Gold—Palladium-Legierung findet ein Materietransport statt; kleine Konzentrationsänderungen an den Enden der Drähte werden röntgenographisch nachgewiesen. Die „Überführungszahl" für *Pd* ergibt sich zu ungefähr 10^{-11} bei 900° C. Es findet eine Anreicherung von Gold an der Anode statt, ebenso wie in analogen Versuchen von SEITH und ETZOLD an Gold—Blei-Legierungen.

Die Resultate der bekannten Untersuchungen von KREMANN[1]) über Materietransport bei Stromdurchgang durch Amalgame legten es nahe, nach einem gleichen Effekt bei festen Legierungen zu suchen. Zu Beginn dieser Arbeit lagen neben älteren negativen Versuchen nur Ergebnisse von MAYR[2]) über Materietransport in festen Legierungen bei Stromdurchgang vor (sofern man von den Versuchen COEHNs über Protonenteilung in *Pd* absieht). Die beobachteten Effekte sind aber unter den angewandten Versuchsbedingungen so wenig zu erwarten, dass sie wohl durch andere Vorgänge als die zur Diskussion stehenden vorgetäuscht sein können.

Auf Grund von Diffusionsmessungen des einen von uns[3]) und nach einer Reihe von Vorversuchen wurde das System Gold—Palladium ausgewählt zur Untersuchung auf Elektrolyseeffekte hin. Dazu wurde durch 0·05 mm dicke Drähte einer solchen Legierung mit 18·1 Gewichtsproz. *Pd* 2 Monate lang ein Strom von 1·2 A (entsprechend einer Stromdichte von 60000 A/cm²!) hindurchgeleitet. Die an den Drahtenden zu erwartenden Konzentrationsänderungen wurden röntgenographisch ermittelt, in der Weise, dass man in regelmässigen Abständen (etwa 1 bis 2 mm) DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit *Cu—K*-Strahlung machte. Die röntgenographische Methode ist ausserordentlich empfindlich, wenn man Interferenzen mit einer Strahlablenkung nahe an 180° benutzt (vgl. SACHS und WEERTS[4])),

[1]) Vgl. KREMANN, R., Elektrolyse geschmolzener Legierungen. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **28** (1926) 347. KREMANN, R. und MÜLLER, R., Elektromotorische Kräfte, Bd. I. Leipzig 1931. S. 597. [2]) MAYR, G., Rend. Istit Lombardo Sci. II, **55** (1922) 567; **57** (1924) 381. [3]) JOST, W., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 158. [4]) SACHS, G. und WEERTS, J., Z. Physik **60** (1930) 481.

wie das schon bei den zitierten Diffusionsmessungen geschehen war. Die Durchrechnung ergab, dass in dem Falle, wo die Konzentrationsänderung auf ein Stück von 1 mm Länge des Drahtes beschränkt blieb, eine überführte *Pd*-Menge von $6 \cdot 10^{-10}$ Mol (entsprechend einer Gitterkonstantenänderung um $\sim 0{\cdot}0006$ Å und einer Änderung des Durchmessers des vermessenen 511- (333) Interferenzringes von 0·1 mm) eben nachweisbar sein sollte.

Auf Grund von Überlegungen von Wagner[1]) liess sich die optimal mögliche Überführungszahl und damit die unter unseren Versuchsbedingungen überführte *Pd*-Menge aus (metallischer) Leitfähigkeit der Legierung und gemessener Diffusionskonstanten des *Pd* zu $\sim 10^{-10}$ bei 1000° C abschätzen, entsprechend einer überführten Menge von $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ Mol *Pd* unter unseren Versuchsbedingungen. In Wirklichkeit würde die überführte *Pd*-Menge unter dem berechneten Optimum bleiben; da aber im günstigsten Fall die kleinste nachweisbare *Pd*-Menge $6 \cdot 10^{-10}$ Mol betragen sollte gegenüber $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ im optimalen Fall, so schien es sinnvoll, nach einem eventuellen Effekt zu suchen. Die seinerzeit ausgeführten Versuche[2]), bei denen drei Drahtenden analysiert werden konnten (die Drähte werden durch Rekristallisation sehr brüchig, was die Behandlung erschwert), ergaben, dass eine *Pd*-Menge zwischen 10^{-8} und 10^{-9} Mol *Pd* überführt war, etwas weniger als der berechnete Optimalbetrag; und zwar zeigte jedes der drei untersuchten Drahtenden für sich diesen Effekt; an der Kathode war *Pd* angereichert, das Anodenende war daran verarmt. Der Effekt lag in der umgekehrten Richtung, als wir vermutet hatten; denn nach den Erfahrungen bei Diffusionsmessungen[3]) ist wohl anzunehmen, dass die Beweglichkeit des Goldes grösser ist als die des Palladiums.

Da alle drei Einzelresultate in gleicher Richtung lagen, schien an der Richtigkeit der Beobachtung nicht zu zweifeln zu sein; trotzdem hielten wir bei der geringen Grösse des Effektes ein umfangreicheres Versuchsmaterial für erwünscht. Bei den ersten Versuchen war in bezug auf Stromdichte und Höhe der Temperatur bereits die obere Grenze des Möglichen erreicht worden und es war nur mit grösster Mühe gelungen, einige Drähte zu erhalten, die diese Behandlung 2 Monate lang ausgehalten hatten. Für die Wiederholung

[1]) Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 347; (A) **164** (1933) 231. Vgl. Schwarz, K., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 223. [2]) Jost, W., Z. angew. Ch. **45** (1932) 544 (Vortragsber.). [3]) Vgl. W. Jost, loc. cit.

mit einer grösseren Zahl von Proben musste daher unter etwas ungünstigeren Bedingungen gearbeitet werden, was dann durch eine entsprechend längere Versuchsdauer kompensiert wurde. Die Drahtdicke wurde von 0·05 auf 0·1 mm erhöht, die Versuchstemperatur um etwa 100° gesenkt, also auf etwa 900° C, wodurch die Belastung auf etwa 25000 A/cm² fiel. Dafür war es dann aber möglich, eine Erhitzungs- und Elektrolysedauer von bis zu 18 Monaten zu erzielen. Es wurden zu diesem Zwecke 20 Drähte der angegebenen Beschaffenheit und je 5 cm freier Länge in Serie geschaltet, so dass bei Stromschwankungen (schon der geringste Luftzug verursachte solche) immer nur ein Draht durchschmelzen konnte; die am längsten erhitzten Drähte wurden dann untersucht. Konzentrationsänderungen sollten an den Stellen nachzuweisen sein, wo das heisse Drahtstück endete; diese Stellen sind, wegen des kontinuierlichen Temperaturabfalles gegen das Ende, an sich schon nicht sehr scharf definiert; dazu kommt als weitere Komplikation, dass durch unvermeidliche Stromschwankungen (meist infolge von Luftbewegungen) die Übergangsstelle vom glühenden zum kalten Drahtteil dauernd etwas schwankt, ferner, dass wegen nicht völlig gleichmässiger Dicke (an dünnen Stellen wurde der Draht durch bevorzugte Sublimation im Laufe des Versuches noch dünner) die Glühtemperatur nie völlig symmetrisch zur Drahtmitte war. Man hat daher von vornherein damit zu rechnen, dass man nicht scharfe Konzentrationsmaxima und -minima, sondern mehr oder weniger verwaschene Extrema (Diffusion bewirkt natürlich immer ein gewisses Auseinanderfliessen), unter Umständen sogar eine ziemlich irreguläre Konzentrationsverteilung findet. Unabhängig von alledem ist das Folgende zu berücksichtigen: Am Ende des gleichmässig glühenden Drahtteiles, gerade in der Gegend, wo wir nach Konzentrationsänderungen suchen, hat man immer einen Temperaturgradienten und damit eventuell eine geringe Entmischung durch einen Ludwig-Soret-Effekt, der unseres Wissens zwar an festen Metalllegierungen noch nicht beobachtet, aber durchaus möglich ist. Da man hierdurch eine zur Drahtmitte symmetrische Konzentrationsverteilung erhielte, würde ein Ludwig-Soret-Effekt die Nachweisbarkeit von Elektrolyseeffekten nicht beeinflussen. Da die Änderungen der Gitterkonstanten bei den neuen Versuchen jedenfalls nicht grösser sein würden als bei den alten (wenige Tausendstel Å, entsprechend einigen $^1/_{10}$ mm Änderung im Durchmesser der Interferenzringe), kam nur eine statistische Auswertung der gesamten

Ergebnisse in Frage. Es wurden fünf Drähte analysiert, je Anodenseite und Kathodenseite; im Mittel wurden pro Ende sechs Röntgenaufnahmen in Abständen von 2 mm gemacht, von denen natürlich immer mindestens ein Teil einem Gebiet angehörte, wo keine Konzentrationsänderungen vorlagen. Wir geben in der folgenden Tabelle 1 die gemessenen Durchmesser des 511. Interferenzringes für die untersuchten fünf Drähte wieder, getrennt für Anoden- und Kathodenende und für Aufnahmen, die in jeweils 2 mm Abstand voneinander aufgenommen wurden; die Zahl der Aufnahmen pro Drahtende schwankt, da diese Enden verschieden lang waren und ausserdem gelegentlich Stücke abbrachen und nicht vermessen werden konnten. Der Mittelwert aus allen Messungen ist 16·092 mm; als Mittel aus sieben Aufnahmen an kurzseitig getemperten, nicht elektrolysierten Drähten erhielten wir 16·065 mm mit einem wahrscheinlichen Fehler von ±0·016 mm. Die Abweichung liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen; doch ist es durchaus möglich, dass in den monatelang elektrolysierten Drähten sich durch Verdampfungsverluste die Zusammensetzung und Gitterkonstante ein wenig geändert hat.

In Tabelle 1 sind weiterhin die Abweichungen der Ringdurchmesser gegen den Mittelwert 16·092 verzeichnet[1]).

Die Summe der Abweichungen gegen das Mittel ist bei den Anoden- bzw. Kathodenteilen: ±1·57 mm, also die Summe der Abweichungen pro Draht: ±0·32 mm. Das wäre die beobachtete Änderung des Ringdurchmessers pro Drahtende, wenn sich eine Abweichung nur bei e i n e r der in je 2 mm Abstand genommenen Aufnahmen bemerkbar machen würde. In Wirklichkeit sind die Abweichungen ungleichmässig und über ein längeres Stück verteilt, zur Berechnung der transportierten *Pd*-Menge dürfen wir aber annehmen, wir hätten eine Änderung von 0·3 mm im Ringdurchmesser auf ein Stück von 2 mm Drahtlänge beschränkt.

Bei einer mittleren Gitterkonstanten von 4·020 Å entspricht einer Änderung des Ringdurchmessers um 0·3 mm eine Gitterkonstantenänderung um $\sim$ 0·0015 Å, was, nach den Messungen der Gitterkonstanten an *Au*—*Pd*-Legierungen von WEERTS und STENZEL[2]),

---

[1]) Eigentlich müssten die Differenzen von $\sin \vartheta/2$ gegen $\sin \vartheta_0/2$ gebildet werden; bei der angestrebten Versuchsgenauigkeit können aber die kleinen durch obiges Verfahren bedingten Fehler in Kauf genommen werden. [2]) WEERTS, J. u. STENZEL, W., Festschrift zum 50jährigen Bestehen der Platinschmelze G. Siebert, Hanau 1931, S. 288.

Tabelle 1.

Positive Enden.

Draht Nr.	Ringdurchmesser (mm)	Δ gegen Mittelwert (16·092) (mm)
1	16·07	−0·022
	16·17	+0·078
	16·20	+0·108
	16·51	+0·418
	16·15	+0·058
	16·52	+0·428
6	16·18	+0·088
	16·18	+0·088
	16·50	+0·408
	16·07	−0·022
	16·07	−0·022
	16·03	−0·062
	16·02	−0·072
15	16·05	−0·042
	16·07	−0·022
	16·03	−0·062
	16·00	−0·092
	16·53	+0·438
	16·35	+0·258
	16·08	−0·012
	16·05	−0·042
14	16·02	−0·072
	16·00	−0·092
	16·13	+0·038
	15·80	−0·292
	16·03	−0·062
	16·07	−0·022
13	16·20	+0·108
	16·05	−0·042
	16·20	+0·108
	16·10	+0·008
	—	—
	16·17	+0·078
	16·02	−0·072
		ΣΔ = +1·58 mm

Negative Enden.

Draht Nr.	Ringdurchmesser (mm)	Δ gegen Mittelwert (16·092) (mm)
1	16·15	+0·058
	16·12	+0·028
	16·05	−0·042
	15·95	−0·142
6	16·02	−0·072
	16·36	+0·268
	16·12	+0·028
	16·47	+0·378
	15·95	−0·142
	15·90	−0·192
15	16·10	+0·008
	15·95	−0·142
	16·56	+0·468
	16·50	+0·408
	16·20	+0·108
	16·20	+0·108
14	14·90	−1·192
	16·10	+0·008
	16·13	+0·038
	15·93	−0·162
13	16·03	−0·062
	16·00	−0·092
	16·17	+0·078
	14·90	−1·192
	16·10	+0·008
	16·02	−0·072
	16·05	−0·042
		ΣΔ = −1·56 mm

Bei den Aufnahmen an getemperten, nicht elektrolysierten Drähten betrugen die maximalen Abweichungen vom Mittelwert 0·1 mm. Die oben angeführten, zum Teil wesentlich höheren Abweichungen vom Mittel können daher kaum durch zufällige Fehler wie schlechte Zentrierung oder ungleichmässiges Anliegen des Films bedingt sein. Wo sie dem erwarteten Elektrolyseeffekt entgegengesetzt liegen, wird man entweder an Verdampfungsverluste oder an Folgen ungleichmässiger Temperaturverteilung zu denken haben.

einer Änderung des *Pd*-Gehaltes um $\sim 0{\cdot}5$ Gewichtsproz. entspricht.

Und zwar hat sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vorversuche das *Pd* an der Kathode angereichert, während die Anode daran verarmt ist. Berechnet man daraus eine Überführungszahl, definiert durch Äquivalente überführtes *Pd*, dividiert durch durchgegangene Strommenge, so erhält man folgendes: überführt $\sim 1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ g *Pd* $\sim 1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ gAtom pro Draht. Die Versuchsdauern gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2. Elektrolysedauer der analysierten Drähte.

Draht Nr.:		1	6	15	14	13
Dauer	Monate	9	12	18	17	18
	Tage	29	3	23	17	23

Mittlere Versuchsdauer: 15 Monate 13 Tage.

Also gingen bei einer mittleren Versuchsdauer von 15 Monaten 13 Tagen und bei 2 A im Mittel $\sim 8 \cdot 10^{7}$ A · sec $\sim$ 830 Faraday hindurch; danach wäre die Überführungszahl $\sim 1{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$. Der Wert ist niedriger, wenn auch von gleicher Grössenordnung als der bei den Vorversuchen erhaltene, wie das bei der niedrigeren Versuchstemperatur zu erwarten war.

Vor kurzem hat Seith[1]) Versuche über Gold—Blei-Legierungen veröffentlicht, die etwa gleichzeitig mit den unseren und unabhängig davon begonnen waren; in diesen Legierungen ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes ausserordentlich hoch, allerdings kann nur mit sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden. Seith und Etzold fanden eine *Au*-Wanderung, entsprechend einer Überführungszahl von 10^{-10}; merkwürdigerweise wurde, ebenso wie bei unseren Versuchen, das Gold an der Anode angereichert. Da vorläufig kein weiteres experimentelles Material vorliegt, verzichten wir auf eine theoretische Diskussion der Resultate, verweisen lediglich auf C. Wagner (loc. cit.[2])) und Schwarz (loc. cit.).

Die bei den Hauptversuchen benutzte Röntgenröhre war eine Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

[1]) Seith, W. und Etzold, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 829. [2]) Vgl. auch Wagner, C., Z. Elektrochem. **39** (1933) 554.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion einiger Salze und Säuren in wässeriger Lösung[1]).

Von

R. Lühdemann.

XLII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern[2]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 35.)

Die Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentrefraktion von der Konzentration im Gebiet von etwa 1 norm. bis zur Sättigung (bei 10° C) wird im Anschluss an frühere Arbeiten (IX, XI, XII, XIII, XIX, XX, XXII) bei den Salzen $CdCl_2$, Na_2SO_4, NH_4NO_3, $LiJO_3$, $HCOONa$ und den Säuren HJ, HNO_3, HJO_3, $HCOOH$

---

1) Die vorliegende Arbeit enthält die experimentellen Ergebnisse der im April 1933 von der Philosophischen Fakultät II. Sektion der Universität München angenommenen Dissertation. In der in Maschinenschrift vorliegenden ausführlicheren Fassung sind einige weitere experimentelle Einzelheiten, ferner die Werte der auf S. 141 unten erwähnten Rechengrössen $\Phi\varphi_0$ und $\Pi\varphi_0$ angegeben. Dabei ist Φ das scheinbare Äquivalentvolumen des gelösten Stoffes, $\varphi_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$ (für Wasser), $\Pi = \frac{1000}{C_v \cdot \varphi_0}(\varphi - \varphi_0)$. Vgl. auch die auf S. 141 angegebene Formel (3). Die Bedeutung der übrigen Formelzeichen ist die gleiche wie in früheren Arbeiten (vgl. z. B. IX, XI, XXIX). In XXIX ist auf S. 175 in der Zeichenerklärung von Π im Nenner versehentlich φ_0 weggelassen.

2) Von früheren Mitteilungen der „Refraktometrischen Untersuchungen" werden hier zitiert: IX. Kohner, H. Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 427. X. Geffcken, W. und Kohner, H., Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 456. XI. Geffcken, W., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 81. XII. Kohner, H. und Gressmann, M. L., Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 137. XIII. Fajans, K. und Gressmann, M. L., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 309. XIV. Fajans, K. und Kohner, H., Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 241. XIX. Hölemann, P. und Kohner, H., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 338. XX. Shibata, Z. und Hölemann, P., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 347. XXI. Fajans, K., Hölemann, P. und Shibata, Z., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 354. XXII. Pesce, G., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 295. XXIII. Geffcken, W., Beckmann, Ch. und Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 398. XXV. Wulff, P., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 368. XXIX. Geffcken, W. und Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 175. XXX. Fajans, K., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103. XXXVIII. Wulff, P., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 177. XXXIX. Geffcken, W. und Price, D., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81. Vgl. auch die anschliessende Mitteilung XLIII. Fajans, K. und Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 150.

bei 25° untersucht. Von den experimentellen Ergebnissen seien folgende hervorgehoben[1]):

1. Die Änderung von R mit C_g ergibt bei HJ den steilsten unter den bis jetzt bei starken Elektrolyten gemessenen negativen Gängen, dessen Neigung mit steigender Konzentration, ähnlich wie von W. GEFFCKEN (XI) bei NaJ und KF festgestellt wurde, eine geringe Abnahme erfährt.

2. Beim NH_4NO_3 ist die relative Abnahme der Steilheit des negativen Ganges mit steigender Konzentration sehr viel grösser als bei den anderen stark dissoziierenden Salzen.

3. Eine noch stärker nach oben konkave Form zeigt der Konzentrationsgang bei dem mittelstarken Elektrolyten $CdCl_2$.

4. Das von A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN (1928) auf Grund von älteren Messungen gefolgerte Minimum im Konzentrationsverlauf der Refraktion von HNO_3 wird bestätigt.

5. Bei $HCOONa$, das im Gebiet $C_g > 3$ einen sehr angenähert linearen negativen Gang zeigt, ergab sich zwischen $C_g \sim 1$ und 2·5 innerhalb der Messfehler Konstanz der Refraktion (vgl. Fig. 2). Das kann als Andeutung eines flachen Maximums angesehen werden, wie es im Gebiet $C_g < 2$ bei mehreren Elektrolyten gefunden worden ist (nähere Literaturangaben vgl. XLIII, Kap. 1).

6. Bei HJO_3 und $LiJO_3$ wurde ein Maximum der Refraktion im konzentrierten Gebiet bei etwa $C_g \sim 7$ bzw. 2·75 gefunden. Der Anstieg der Refraktion von HJO_3 zwischen $C_g \sim 1{\cdot}5$ und 2·5 um 0·10 cm³ stellt den steilsten bis jetzt beobachteten positiven Gang dar.

7. Bei HNO_3 wird mit steigender Konzentration eine starke Abnahme der Äquivalentdispersion im sichtbaren Gebiet festgestellt. Wie aus Tabelle 2, Nr. 8 ersichtlich, fällt der Wert von $R_v - R_r$ zwischen 1·8 und 99·9 Molproz. HNO_3 von 0·35 auf 0·11 cm³, ohne einen dem Minimum der Äquivalentrefraktion entsprechenden ausgezeichneten Punkt zu zeigen. Die Lage dieses Minimums verschiebt sich zwischen 667·8 und 447·1 mμ von etwa 58 bis 68 Molproz. HNO_3 (vgl. Fig. 5). Die Extrapolation der Dispersionsmessungen an HNO_3 bei verschiedenen Konzentrationen auf $\lambda = \infty$ nach dem von WULFF (XXV) angegebenen reziproken Verfahren zeigte eindeutig[2]), dass die scheinbare Refraktion der Salpetersäure auch für $\lambda = \infty$ sich mit der Konzentration ändert[3]).

Eine nähere Diskussion der die Konzentrationsgänge der Refraktion betreffenden Resultate wird in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit mit K. FAJANS erfolgen.

---

[1]) Einige der hier mitgeteilten Messungen sind schon früher von GEFFCKEN mit KRUIS (XXIX) und PRICE (XXXIX) herangezogen, der Konzentrationsgang des $CdCl_2$ ist von FAJANS (XXX, S. 146) diskutiert worden. [2]) Eine entsprechende Figur ist in dem Maschinenschriftexemplar der Dissertation enthalten. Inzwischen hat A. KRUIS (Dissertation München 1934) durch genaue interferometrische Messungen an einer Anzahl von Salzen mit Sicherheit festgestellt, dass die Konzentrationsgänge bei $\lambda = \infty$ nur etwas (bis zu 30%) schwächer werden als im sichtbaren Gebiet. [3]) Vgl. dazu WULFF, P., XXXVIII, S. 203.

A. Ziel der Arbeit.

Es wurde mit dieser Untersuchung beabsichtigt, das von K. FAJANS und Mitarbeitern in früheren Arbeiten erhaltene Beobachtungsmaterial über die Konzentrationsgänge der Refraktion von starken Elektrolyten zu erweitern und insbesondere das Verhalten von einigen Säuren und von mittelstarken Elektrolyten zu untersuchen.

Für die Auswahl der in der Inhaltsübersicht genannten Substanzen waren verschiedene Gesichtspunkte massgebend. Beim $CdCl_2$ sollte ein Salz mit einem nicht edelgasähnlichen Kation Salzen mit edelgasähnlichen Kationen gegenübergestellt werden. Bei Na_2SO_4, das zu den ersten im hiesigen Institut von H. KOHNER (IX) untersuchten Stoffen gehörte, und bei dem in dem kleinen zugänglichen Konzentrationsgebiet bis $C_g = 2$ damals keine Abhängigkeit seiner Refraktion von der Konzentration festgestellt werden konnte, erschien es wünschenswert, die Messungen mit der inzwischen verbesserten Methodik (X, XI) nachzuprüfen. Es wurde ein deutlicher positiver Gang festgestellt (vgl. Fig. 2). Bei NH_4NO_3 interessierte einerseits die Einordnung der Stärke des Ganges in die Reihe der Alkalinitrate, in Analogie zu dem Vergleich von NH_4Cl mit den Alkalichloriden, und andererseits, wie bei $LiJO_3$, die Gegenüberstellung der Gänge der Salze mit denjenigen der entsprechenden Säuren. $HCOONa$ wurde als Beispiel des Salzes einer Carbonsäure gewählt. Bei HJ wurde, entgegen der in Messungen von HEYDWEILLER[1]) angedeuteten[2]) Zunahme der Refraktion mit steigender Konzentration, ein steiler negativer Gang erwartet und in der Tat gefunden (vgl. Fig. 1). Bei HNO_3 sollte das von HANTZSCH[3]), auf Grund einer mit Unsicherheiten verbundenen Kombination eigener Messungen mit denen anderer Autoren (vgl. Fig. 4), vermutete Minimum im Konzentrationsgang nachgeprüft werden, seine Existenz konnte sichergestellt werden. In der HJO_3 kam eine mittelstarke Säure zur Untersuchung. Das Verhalten der Gemische von $HCOOH$ mit H_2O interessierte im Vergleich zu dem System $CH_3COOH - H_2O$. Es wurde, wie dort in XII, ein Maximum der scheinbaren Refraktion von $HCOOH$ bei etwa 50 Molproz. gefunden, der ganze Gang bewegt sich innerhalb von 0·015 cm³ (vgl. Tabelle 2, Nr. 9 und Fig. 6).

[1]) HEYDWEILLER, A., Physik. Z. **26** (1925) 526. [2]) Zur sicheren Feststellung eines Konzentrationsganges in dem untersuchten Intervall von C zwischen 0·2 bis 2 war die Messgenauigkeit ungenügend (vgl. XIV). [3]) HANTZSCH, A. und DÜRIGEN, F., Z. physik. Chem. **134** (1928) 427.

B. Die Ausführung der Messungen.

1. Die verwendeten Substanzen.

Na_2SO_4 und NH_4NO_3 (Garantiescheinpräparate von de Haën), deren Prüfung auf Verunreinigungen mit den normalen analytischen Hilfsmitteln negativ ausfiel, wurden nach Abfiltrieren eines geringen unlöslichen Rückstandes ohne weiteres verwendet.

$CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$ (de Haën „zur Analyse") enthielt als Verunreinigung freie HCl und NH_4Cl. Um die Salzsäure zu entfernen, wurde die gesättigte Lösung von $CdCl_2$ mit $CdCO_3$ mehrere Stunden geschüttelt. Hierbei änderte sie das p_H der Lösung von 3·0 zu 4·6. Die Verunreinigung an NH_4Cl, dessen Entfernung nicht gelang, betrug 0·7% (vgl. B. 2). Sie bewirkt eine Erhöhung des Absolutwertes von R für $^1/_2\,CdCl_2$, welche sich (nach IX, Formel 5) zu $R = A \cdot p(r'-r) \cdot 10^{-2} = 91{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}7 \quad (0{\cdot}2500 - 0{\cdot}1124) \cdot 10^{-2} = 0{\cdot}09\ \mathrm{cm}^3$ berechnet. Bei Angabe des Absolutwertes der Refraktion von $CdCl_2$ für unendliche Verdünnung in Tabelle 2 ist eine entsprechende Korrektur angebracht.

HJ wurde in wässeriger Lösung aus doppelt sublimiertem Jod (D.A.B. 6) durch Einwirken von H_2S bis zur Entfärbung erhalten, wobei überschüssiges H_2S durch CO_2 unter schwachem Sieden vertrieben und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert wurde. Da die HJ-Lösung hierbei eine schwach gelbliche Färbung annahm, wurde sie unter Zusatz von feinverteiltem metallischem Kupfer und Einleiten von reinem Wasserstoff zweimal bei 1 mm Hg destilliert. Die Mittelfraktion wurde während der Messungen in einer mit Wasserstoff gefüllten Vorratsflasche aufbewahrt.

HNO_3 („Kahlbaum", $d = 1{,}4$, halogenfrei, für analytische Zwecke) wurde zur Entfernung von Spuren von HNO_2 unter Harnstoffzusatz in einer Glasschliffapparatur im Vakuum zweimal bei 30 bis 40 mm Hg und 30° bis 40° C im Dunkeln abdestilliert. Das Destillat (62 Gewichtsproz.), das im Dunkeln aufbewahrt völlig farblos blieb, diente als Urlösung für die erste Messreihe.

Um auch das Konzentrationsintervall zwischen 62 bis 100% HNO_3 untersuchen zu können, wurde nach der Vorschrift von Mischtschenko[1]) etwa 100%ige HNO_3 hergestellt, die als Urlösung für die zweite Messreihe diente. Das obige Kahlbaumsche Präparat wurde mit konzentrierter H_2SO_4 im Verhältnis 1:1 gemischt und,

[1]) Mischtschenko, K. P., Shurnal prikladnoj Chimii **2** (1929) 521.

wie eben erwähnt, destilliert. Das auf $-10°$ C abgekühlte Destillat wurde wieder mit konzentrierter H_2SO_4 im Verhältnis 1:1 gemischt und so nach viermaliger Destillation eine Säure erhalten, die, wie die Analyse (vgl. B. 2) zeigte, nur 0·033% H_2O enthielt. Diese stark rauchende Säure wurde bei $-10°$ C unter Lichtausschluss aufbewahrt und blieb 2 Wochen lang völlig farblos.

HJO_3 (de Haën, kristallisiert, zur Analyse) enthielt als Verunreinigung HNO_3, welche nach mehrmaligem Eindampfen der wässerigen HJO_3-Lösung bis zur Syrupkonsistenz mittels DEWARDAscher Legierung nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Eine Verunreinigung der HJO_3 durch Eisen belief sich, wie durch Erhitzen im Platintiegel festgestellt wurde, auf 0·02% und kann den Absolutwert der Refraktion nur um den vernachlässigbaren Betrag von 0·001 bis 0·002 cm^3 verschieben.

$HCOOH$ („Kahlbaum“ 98%) wurde zur Entwässerung ausgefroren und der flüssige Anteil abgegossen. Nach Auftauen der Kristalle wurde die Operation wiederholt. Dabei stieg der Gefrierpunkt um 0·4° C. Die für die Messung verwendete Säure enthielt nur 0·243% H_2O (vgl. B. 2).

$LiJO_3$[1]) und $HCOONa$ wurden durch Neutralisation der für die Messungen verwendeten Säuren mit Na_2CO_3 (Garantiescheinpräparat von Kahlbaum) und einmalige Umkristallisation gewonnen.

2. Gehaltsbestimmung der Lösungen.

Die Salze $CdCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$, Na_2SO_4, NH_4NO_3, $LiJO_3$, $HCOONa$ und die feste HJO_3 wurden im doppelt destillierten Wasser bis zur Sättigung (bei etwa 10° C) gelöst. Die konzentrierten Säuren HJ, HNO_3 und $HCOOH$ wurden direkt verwendet.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte bei Na_2SO_4, $LiJO_3$ und $HCOONa$ durch Eindampfen der konzentrierten Urlösung und Trocknen des

[1]) A. HEYDWEILLER [Ann. Physik **37** (1912) 741] teilt mit, dass er ein Präparat einer Modifikation von $LiJO_3$ in Händen hatte, deren Löslichkeit bei 18° nur 1·6 Mol/Liter betrug, die aber durch Umkristallisieren sich in die leichter lösliche Modifikation umwandeln liess, wie sie z. B. von E. GRÜNEISEN [Wissensch. Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. **4** (1905) 246] untersucht worden ist und von der eine 3 mol. Lösung zur Anwendung kam. Von dem hier verwendeten Präparat war es leicht, eine 3·5 mol. Lösung zu erhalten, eine schwerer lösliche Modifikation wurde nicht beobachtet. Deshalb konnte auch die auffallende Angabe HEYDWEILLERS nicht nachgeprüft werden, dass die Lösungen der leichter löslichen Modifikation bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit eine grössere Dichte besitzen sollen.

Salzes im Vakuum und zwar des Na_2SO_4 bei 300° C, des oberhalb 250° zersetzlichen $HCOONa$ bei 200° C. Im Falle des leicht zersetzlichen $LiJO_3$ wurde bei 60° gearbeitet, die Lösung wurde an der Wasserstrahlpumpe eingedampft, die Trocknung bis zur Konstanz erfolgte bei 0·01 mm Hg.

$CdCl_2$ wurde zunächst bei 150° C getrocknet und gewogen. Dann wurde durch Steigerung der Temperatur auf 360° C und Evakuieren die Verunreinigung an NH_4Cl (vgl. B. 1) vertrieben, wodurch deren Menge bestimmt werden konnte.

HJ und HJO_3. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Versetzen mit einem Unterschuss von Na_2CO_3 und Endtitration mit $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ nach dem früher von M. L. Gressmann (XII, S. 140 und XIII, S. 310) für andere starke Säuren angewandten Verfahren bestimmt. Für alle Titrationen wurden, wie in früheren Arbeiten, Wägebüretten verwandt.

HNO_3. Die Titration der als Urlösung für die zwei Messreihen benutzten etwa 62%igen bzw. etwa 100%igen Säure konnte infolge der starken Erwärmung und Verdampfung nicht direkt ausgeführt werden. Es wurde daher zunächst durch gewichtsmässiges Verdünnen eine etwa 30%ige Lösung hergestellt, die sich auf 0·05% genau titrieren liess. Bei dem mit grosser Vorsicht in einem Erlenmeyer mit Schliffstopfen ausgeführten Verdünnen[1]) wurde die 62%ige Säure und das Verdünnungswasser mit Eis, die 100%ige auf −15° bis −20° vorgekühlt. Alle Wägungen der rauchenden Säure, die im Winter ausgeführt wurden, erfolgten sowohl bei den Analysen, bei der Herstellung der Versuchslösungen als auch bei den Dichtebestimmungen in einem Raum, dessen Temperatur zwischen −2° und +4° lag. Der Dampfdruck der 100%igen Säure beträgt bei 4° nur 18 mm Hg[2]).

$HCOOH$ wurde als schwache Säure nicht mit Na_2CO_3, sondern nach Verdünnen auf etwa 30% (ähnlich wie die Essigsäure in XII, S. 141) in Stickstoffatmosphäre mit $NaOH$ titriert, deren Gehalt vor und nach jeder Titration der $HCOOH$ mit einer gegen Na_2CO_3 eingestellten H_2SO_4 kontrolliert wurde.

NH_4NO_3 wurde in ähnlicher Weise analysiert, indem Natronlauge unter Stickstoff mit der NH_4NO_3-Lösung versetzt und, nach Vertreiben des NH_3 durch Kochen, mit H_2SO_4 etwas übertitriert

[1]) Näheres enthält die in Maschinenschrift vorliegende Dissertation München 1933. [2]) Vgl. Berl, E. und Saenger, H. H., Mh. Chem. **53/54** (1929) 1042.

wurde. Der Überschuss an Säure wurde mit $^1/_{25}$ norm. $NaOH$ zurücktitriert.

Nach einem Vorschlage von W. Geffcken wurde die Analyse der NH_4NO_3-Lösung noch auf einem anderen Wege durchgeführt. Na_2CO_3 wurde im Analysenkolben bei 300° C im Vakuum zur Konstanz getrocknet und mit der Urlösung von NH_4NO_3 aus der Wägebürette versetzt. Die Lösung wurde eingedampft, wobei sich nur das $(NH_4)_2CO_3$ verflüchtigt. Dann wurde noch einmal gelöst, um etwaige Einschlüsse von Ammoniumsalzen zu beseitigen und bei 300° C im Vakuum zur Konstanz getrocknet. Es ergab sich ein Wert für den Gehalt der NH_4NO_3-Lösung, der sich von dem durch Titration bestimmten nur um 0·05% unterschied. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Gehaltsbestimmung von Ammoniumsalzlösungen dürfte damit erwiesen sein.

In Tabelle 1 ist die Unsicherheit des Absolutwertes der Refraktion angegeben, welche sich aus den Analysenfehlern auf Grund der Formel

$$\Gamma R = A(r_0 - r_s)\frac{\Gamma f}{f} \quad \text{[vgl. IX, Gleichung (16)]} \qquad (1)$$

ergibt. Sie ist in keinem Falle grösser als 0·005 cm³.

Tabelle 1. Einfluss des Analysenfehlers der Urlösung auf den Wert der Äquivalentrefraktion.

Substanz	Bestimmungsmethode von f	$\frac{\Gamma f}{f} \cdot 10^4$	$\Gamma R \cdot 10^3$ in cm³
$CdCl_2$	Eintrocknen der Lösung	0·5	1·4
$LiJO_3$	„ „ „	2	3·6
$HCOONa$	„ „ „	0·5	0·2
Na_2SO_4	„ „ „	0·5	0·4
NH_4NO_3	Vgl. Text	5	0·5
HJ	Titration mit Na_2CO_3 und $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	6	5
HNO_3 I	„ „ „ „ „ „	6	1·5
HNO_3 II	„ „ „ „ „ „	7	1·7
HJO_3	„ „ „ „ „ „	2	3
$HCOOH$	„ „ $NaOH$	6	0·6

Die Werte der Äquivalentrefraktion für unendliche Verdünnung sind jedoch in Tabelle 2 wegen der Unsicherheit der Extrapolation[1])

[1]) Vgl. dazu die anschliessende XLIII. Mitteilung von K. Fajans und R. Lühdemann.

auf $C = 0$ und der, wenn auch geringfügigen, Verunreinigungen der Substanzen nur mit zwei Dezimalen angegeben.

Aus den konzentrierten Urlösungen wurden die übrigen Lösungen wie in früheren Arbeiten durch gewichtsmässiges Verdünnen mit luftfreiem Wasser hergestellt. Beim Verdünnen der HNO_3 für die Messungen wurden dieselben Vorsichtsmassnahmen beobachtet, wie sie oben bei der Analyse beschrieben sind.

3. Messung des Brechungsindex und der Dichte.

Diese Messungen erfolgten in der bei H. KOHNER und W. GEFFCKEN (IX, X) angegebenen[1]) Weise. Die Temperatur war stets $25·00 \pm 0·01°$ C. Die Ungenauigkeit von Δd war $0·0_4 2$ und von Δn für die gelbe He-Linie (D_3) $0·0_4 1$, so dass sich für R_{D_3} (nach IX, Gleichung 22) der maximale Gesamtfehler zu

$$V R = \frac{100}{C_v}[6\, V(\Delta\, n) + 2\, V(\Delta\, d)] = \frac{0·01}{C_v} \tag{2}$$

ergibt.

Wie die geringe Streuung der Messpunkte in den Fig. 1 bis 4 zeigt, wird dieser maximale Fehler nur selten erreicht und es war, wie im Falle von $^1/_2\, Na_2SO_4$ ersichtlich (Fig. 2), möglich, schon im Gebiet zwischen $C = 1$ und 2 einen Konzentrationsgang mittlerer Stärke ($\Delta R/\Delta C = 0·016$) mit Sicherheit zu beurteilen.

Zur Messung der Äquivalentdispersion wurden eine rote (6678·1 Å), eine grüne (5015·7 Å) und eine violette (4471·5 Å) Heliumlinie verwendet. Im Refraktometer lässt sich die Grenze für diese Linien, die im folgenden als He_r, He_{gr}, He_v bezeichnet werden, etwas besser ablesen als diejenige von H_α, H_β und H_γ. Die Ungenauigkeit der Ablesung[2]) beträgt bei He_r und $He_{gr} \pm 0·15$ Minuten, bei $He_v \pm 0·25$ Minuten. Das entspricht einem Fehler von Δn von $0·0_4 4$ bzw. $0·0_4 6$.

[1]) Die Temperaturangleichung des Pyknometers im Thermostaten erfolgte im Falle rauchender Salpetersäure bei aufgesetzter Verschlusskappe (vgl. X, Fig. 1, G); sie wurde erst zum Schluss abgenommen, um den überschüssigen Tropfen mit dem aufgeschliffenen Deckel (vgl. IX, Fig. 1) abzustreifen, worauf das Pyknometer wieder mit der gesäuberten Kappe verschlossen wurde. Das Füllen des dicht verschlossenen Refraktometertrogs (X, Fig. 1, A, vgl. auch den Schluss dieses Abschnittes) bereitete auch bei der rauchenden Salpetersäure keine Schwierigkeiten.

[2]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. FAJANS ist die Genauigkeit der Ablesungen inzwischen verbessert worden, indem zum Betrieb der Heliumröhre nicht wie bei den obigen Messungen ein Induktor, sondern ein Transformator verwendet wird.

Setzt man diesen Fehler in die obige Formel ein, so erhält man für den maximalen Fehler:

für He_r und He_{gr} $\nabla R = 0{\cdot}03 / C_v$;
für He_v $\nabla R = 0{\cdot}04 / C_v$.

Wegen dieser geringeren Genauigkeit der Messungen für andere Linien als D_3 wurden in Tabelle 2 die Werte der Äquivalentdispersionen auf die zweite Dezimale abgerundet. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentdispersion liess sich mit Sicherheit nur bei HNO_3 feststellen (vgl. Inhaltsübersicht), bei HJ (Tabelle 2, Nr. 2) ist oberhalb von $C_v = 4$ eine Abnahme der Dispersion mit steigender Konzentration angedeutet.

Da ZEISS den Brechungsindex der Prismen nur für die Linien C, D, D_3, F, G' bei 20° C angibt, wurde er für He_r, He_{gr}, He_v nach dem reziproken Verfahren von P. WULFF (XXV) graphisch interpoliert, wobei $\frac{n^2+2}{n^2-1}$ gegen ν^2 aufgetragen von C bis F eine Gerade ergab, von der der Wert für G' nur sehr wenig abwich. Für n bei 20° C bzw. daraus durch Umrechnung für 25° C wurde ermittelt:

	λ	n^{20}	n^{25}
He_r	6678·1 Å	1·61522	1·61521
He_{gr}	5015·7 Å	1·63068	1·63066
He_v	4471·5 Å	1·64045	1·64043

Beim Messen der Salzlösungen wurde ein Prisma verwendet, dessen Trog mit Picein aufgekittet war, mit welchem sich für Wasser $n_{D_3} = 1{\cdot}33254$ ergab[1]). Für die Messung der Säuren diente ein anderes Prisma derselben Glassorte (Ie), dessen Trog durch einen konischen dichthaltenden Schliff von 2 bis 3 mm Breite auf dem Prisma festsass. Um die mechanische Festigkeit zu erhöhen, wurde der Trog auf dem Prisma von aussen mit Picein gekittet, mit dem die Säure nicht in Berührung kam. Hier ergab sich für Wasser $n_{D_3} = 1{\cdot}33248$[1]).

4. Die Ergebnisse der Messungen.

Die Berechnung der in Tabelle 2 angegebenen Werte der Äquivalentrefraktion R erfolgte mit Hilfe der Beziehung:

$$R = \left(\frac{A}{d_0} - \frac{1000}{C_v}\frac{\Delta d}{d_0}\right)\varphi_0 + \frac{1000}{C_v}(\varphi - \varphi_0) = \Phi\varphi_0 + \Pi\varphi_0 \qquad (3)$$

[vgl. XI, Gleichung (12) und (14)].

[1]) Da es für die Konzentrationsgänge nur auf die Genauigkeit der Differenz $\Delta n = n - n_0$ ankommt, spielen die durch eine kleine Verschiedenheit der brechenden Winkel der Prismen bedingten Unterschiede in den n_0-Werten für Wasser keine Rolle.

Tabelle 2. Ergebnisse der Messungen.

C_v	C_g	d_4^{25}	Φ	$n_{D_3}^{25}$	$10^5\cdot$			R_{D_3}	$R_v - R_{D_3}$	$R_{gr} - R_{D_3}$	$R_{D_3} - R_r$
					$n_v - n_{D_3}$	$n_{gr} - n_{D_3}$	$n_{D_3} - n_r$				
1. $^1/_2\, CdCl_2$ ($A = 91{\cdot}66$). Nicht ganz reines Salz[1]).											
0	0	—	—	—	—	—	[reines Salz]	[10·22]	—	—	—
0	0	0·99707	—	1·33254	636	328	222	(10·31)	—	—	—
1·0913	1·1111	1·08222	13·675	1·34715	693	358	233	10·282	0·26	0·13	0·04
1·5300	1·5683	1·11585	14·068	1·35281	—	—	—	10·271	—	—	—
1·9924	2·0575	1·15100	14·446	1·35868	—	—	—	10·263	—	—	—
2·6875	2·8078	1·20350	14·896	1·36740	—	—	—	10·251	—	—	—
3·6649	3·8955	1·27670	15·407	1·37949	—	—	—	10·238	—	—	—
4·3473	4·6809	—	—	1·38781	—	—	—	10·233*	—	—	—
6·5985	7·4348	1·49236	16·650	1·41468	—	—	—	10·211	—	—	—
8·4761	9·9586	1·62808	17·267	1·43654	—	—	—	10·190	—	—	—
9·9278	12·0970	1·73186	17·701	1·45320	1139	579	360	10·178	0·23	0·12	0·06
2. HJ ($A = 127{\cdot}93$).											
0	0	0·99707	—	1·33248	640	332	219	(18·74)	—	—	—
1·5741	1·6755	1·14084	36·704	1·36395	911	464	305	18·636	0·89	$0{\cdot}43_5$	0·28
2·6176	2·9029	1·23659	36·533	1·38497	1116	561	356	18·555	0·93	0·45	0·27
4·0012	4·6927	1·36451	36·202	1·41322	—	682	432	18·450	—	0·44	0·27
6·0440	7·7330	1·55478	35·759	1·45529	—	870	531	18·276	—	0·43	0·25
7·2184	9·7407	1·66449	35·574	1·47963	—	—	590	18·180	—	—	0·24
3. $^1/_2\, Na_2SO_4$ ($A = 71{\cdot}030$).											
0	0	0·99707	—	1·33254	636	328	222	(7·56)	—	—	—
0·8852	0·8955	1·05134	9·744	1·34136	651	338	—	7·572	0·07	0·05	—
0·9086	0·9195	1·05271	9·817	1·34157	—	—	—	7·575	—	—	—
1·0724	1·0873	—	—	1·34308	—	—	—	7·576*	—	—	—
1·2264	1·2460	1·07138	10·465	1·34447	—	—	—	7·581	—	—	—
1·4656	1·4953	1·08518	10·941	1·34656	—	—	—	7·585	—	—	—
1·5204	1·5510	1·08831	11·047	1·34703	—	—	—	7·588	—	—	—
1·7430	1·7838	1·10100	11·433	1·34892	—	—	—	7·589	—	—	—
1·7766	1·8203	1·10293	11·477	1·34921	664	343	226	7·590	0·06	0·03	0·01
4. NH_4NO_3 ($A = 80{\cdot}048$).											

4. NH_4NO_3 ($A = 80{\cdot}048$).

0	0	0·99707	—	1·33254	—	—	—	(15·31)	—	—	—
1·1555	1·2289	1·03353	48·635	1·34350	—	—	—	15·292	—	—	—
2·0506	2·2864	1·06100	49·014	1·35172	—	—	—	15·282	—	—	—
2·7274	3·1599	1·08146	49·252	1·35781	—	—	—	15·270	—	—	—
3·6944	4·5406	1·11025	49·558	1·36637	—	—	—	15·258	—	—	—
4·4434	5·7286	1·13224	49·773	1·37284	—	—	—	15·243	—	—	—
5·9211	8·4593	1·17483	50·174	1·38540	—	—	—	15·226	—	—	—
7·4564	12·0204	1·21815	50·547	1·39811	—	—	—	15·208	—	—	—
7·4567	12·0209	1·21819	50·542	1·39810	—	—	—	15·207	—	—	—

5. HJO_3 ($A = 175{\cdot}93$).

0	0	0·99707	—	1·33248	640	332	219	(18·91)	—	—	—
1·3807	1·4470	1·19706	31·173	1·36394	781	399	265	19·052	0·50	0·24	$0{\cdot}16_5$
2·3362	2·5360	1·33223	32·562	1·38535	898	456	—	19·159	0·54	0·26	—
2·4171	2·6322	1·34352	32·693	—	—	—	—	19·175*	—	—	—
3·2498	3·6586	1·45999	33·583	1·40576	999	507	332	19·237	0·53	0·26	0·17
5·4532	6·7602	1·76607	35·015	1·45526	1304	656	410	19·305	0·57	0·28	0·16
5·6534	7·0753	1·79362	35·135	1·45969	1320	666	420	19·303	0·56	$0{\cdot}27_5$	0·16
6·8067	9·0097	1·95300	35·595	—	—	—	—	19·294*	—	—	—
7·7358	10·7517	2·08047	35·985	1·50674	1622	811	501	19·292	0·57	0·28	0·16
9·8442	15·4614	2·36858	36·717	1·55493	1941	960	—	19·278	0·57	$0{\cdot}27_5$	—

6a. $LiJO_3$ ($A = 181{\cdot}87$). 1. Messreihe.

0	0	0·99707	—	1·33254	636	328	222	(19·15)	—	—	—
0·3964	0·4019	1·05846	26·918	1·34221	670	347	233	19·166	0·43	0·23	0·13
0·7728	0·7922	1·11617	27·841	1·35120	707	363	243	19·174	0·45	$0{\cdot}22_5$	0·13
1·5143	1·5894	1·22818	29·336	—	—	—	—	19·202*	—	—	—
2·2084	2·3743	—	—	1·38449	852	434	288	19·224*	0·47	0·23	0·14
2·7165	2·9759	—	—	1·39599	903	460	—	19·230*	0·47	0·23	—

[1]) Das Salz enthielt 0·7 % NH_4Cl, wofür sich die oben angebrachte Korrektur von $-0{\cdot}09$ cm³. ergibt. Näheres vgl. **Abschnitt B, 1.**

Tabelle 2 (Fortsetzung).

C_v	C_g	d_4^{25}	Φ	$n_{D_3}^{25}$	$10^5 \cdot$ $n_v - n_{D_3}$	$10^5 \cdot$ $n_{gr} - n_{D_3}$	$10^5 \cdot$ $n_{D_3} - n_r$	R_{D_3}	$R_v - R_{D_3}$	$R_{gr} - R_{D_3}$	$R_{D_3} - R_r$
				6b. $LiJO_3$. 2. Messreihe.							
0	0	0·99707	—	1·33254	636	328	222	(19·15)	—	—	—
1·3840	1·4464	1·20859	29·127	1·36552	—	397	259	19·201	—	0·24$_5$	0·13
2·5222	2·7437	1·37803	30·921	1·39151	886	456	287	19·232	0·45	0·22	0·14
2·9291	3·2361	1·43788	31·470	1·40073	928	472	307	19·224	0·48	0·23$_5$	0·13
3·5426	4·0107	1·52757	32·217	1·41428	—	—	323	19·207	—	—	0·13
				7. $HCOONa$ ($A = 68·005$).							
0	0	0·99707	—	1·33254	636	328	222	(10·08)	—	—	—
0·5350	0·5442	1·01951	26·139	1·33704	646	335	224	10·077	0·08	0·06	0·01
1·1132	1·1509	1·04303	26·799	1·34165	664	342	228	10·079	0·12	0·06	0·02
1·8444	1·9485	1·07197	27·476	1·34720	680	352	238	10·079	0·11	0·06	0·04
2·4928	2·6876	1·09702	27·993	1·35190	700	360	240	10·079	0·12	0·06	0·03
3·1822	3·5096	1·12309	28·485	1·35667	710	368	246	10·071	0·11	0·06	0·03$_5$
3·8716	4·3730	1·14866	28·937	1·36127	731	377	247	10·066	0·12	0·06	0·03
4·5206	5·2270	1·17226	29·336	1·36540	745	383	257	10·059	0·11$_5$	0·06	0·04
5·2730	6·2733	1·19914	29·770	1·36998	759	389	260	10·048	0·11	0·05$_5$	0·03
	Molproz.			8a. HNO_3 ($A = 63·016$). 1. Messreihe.							
0	0	0·99707	—	1·33248	640	332	219	(10·51)	—	—	—
1·0035	1·835	1·03023	30·061	1·34020	692	355	234	10·479	0·27	0·12	0·08
2·2537	4·187	1·07114	30·239	1·34950	—	—	—	10·424	—	—	—
3·6123	6·832	1·11504	30·446	1·35930	—	—	—	10·381	—	—	—
4·9477	9·542	1·15676	30·831	1·36814	—	—	—	10·328	—	—	—
7·3007	14·661	1·22568	31·796	1·38161	—	—	—	10·244	—	—	—
9·4204	19·791	1·28147	32·922	1·39077	—	—	—	10·166	—	—	—
11·5361	25·607	1·33073	34·193	1·39720	—	—	—	10·102	—	—	—
13·4472	31·708	1·36918	35·448	1·40051	1061	537	346	10·054	0·15$_5$	0·07	0·05

8b. HNO_3. 2. Messreihe.												
15·1864	38·223	1·39918	36·645	1·40148	1081	541	342	10·017	0·14	0·07	0·04
16·7190	44·976	1·42207	37·706	1·40105	1065	539	341	9·993	0·12$_5$	0·06	0·04
18·2360	52·831	1·44250	38·704	1·39979	1058	537	339	9·974	0·11	0·05$_5$	0·03
20·1759	65·216	1·46528	39·926	1·39760	1066	533	334	9·972	0·10$_5$	0·05	0·03
21·9077	79·709	1·48101	41·046	1·39447	1058	529	327	9·985	0·10	0·04$_5$	0·02
23·8383	99·885	1·50269	41·928	1·39316	1066	534	329	10·011	0·09	0·04	0·02
—	100	—	—	—	—	—	—	(10·01)	—	—	—
9. $HCOOH$ (A = 46·016).												
0	0	0·99707	—	1·33248	640	332	219	(8·55$_2$)	—	—	—
1·1539	2·126	1·01009	34·834	1·33382	—	—	—	8·554	—	—	—
4·5330	8·894	1·04521	35·501	1·34274	—	—	—	8·557	—	—	—
6·9830	14·408	1·06868	35·867	1·34739	688	355	—	8·559	0·03	0·02	—
9·1078	19·698	1·08801	36·137	1·35103	698	364	238	8·558	0·03	0·02	0·01
12·1785	28·360	1·11465	36·468	1·35597	712	366	245	8·564	0·03	0·01	0·01
16·1336	41·818	1·14681	36·843	1·36150	735	380	249	8·567	0·03	0·01	0·01
18·9176	53·402	1·16791	37·094	1·36488	750	382	249	8·569	0·03	0·01	0·01
23·0080	75·166	1·19569	37·493	1·36842	764	394	258	8·567	0·03	0·01	0·01
26·3131	99·382	1·21377	37·892	1·36924	772	398	253	8·557	0·02	0·01	0·01
—	100	—	—	—	—	—	—	(8·55$_7$)	—	—	—

Im zweiten Abschnitt der Tabelle sind die Differenzen der n-Werte, und im dritten die der entsprechenden Werte von R für He_v, He_{gr} und He_r gegen die Werte für He_{D_3} angegeben.

Nach der Ausrechnung der beiden Terme der Refraktion $\Phi\varphi_0$ und $\Pi\varphi_0$ wurden diese gegen $\sqrt{C_v}$ aufgetragen (in der vorliegenden Arbeit sind die Werte dieser Terme und die betreffenden Kurven nicht wiedergegeben), um festzustellen, ob nicht ein Punkt aus der Kurve herausfällt. Wenn dies der Fall war oder für die betreffende Konzentration keine Messung der Werte von Δd bzw. Δn vorlag, welche für den ersten bzw. für den zweiten Term massgebend sind, wurden die Werte $\Phi\varphi_0$ oder $\Pi\varphi_0$ aus der betreffenden Kurve interpoliert; in Tabelle 2 sind die so berechneten R-Werte durch * gekennzeichnet.

Die Konzentrationsgänge der Refraktion sind in Fig. 1 bis 6 dargestellt. Dort ist auch für HNO_3 und $HCOONa$ ein Vergleich der erhaltenen Resultate mit den älteren Messungen durchgeführt. Bei den anderen hier untersuchten Stoffen sind die Abweichungen in bezug auf die

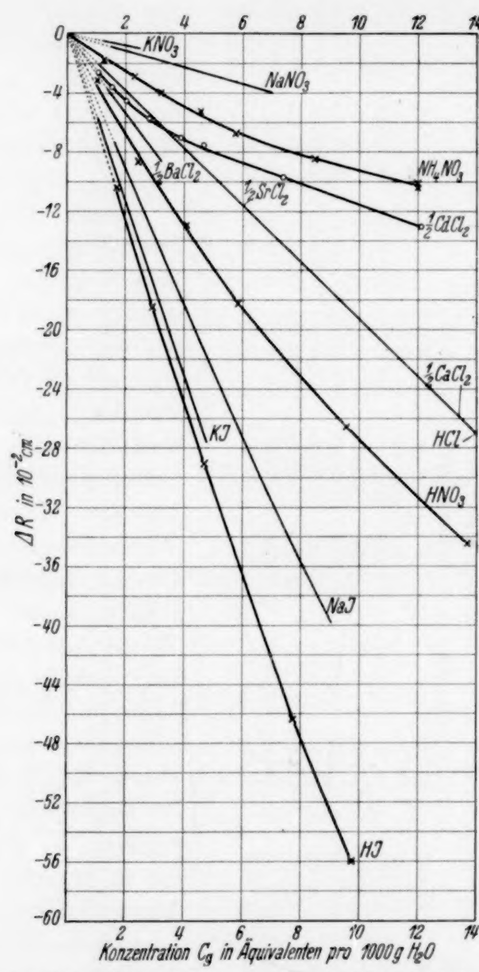


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von gelösten NH_4NO_3[1]), $CdCl_2$, HNO_3, HJ im Vergleich mit einigen früher untersuchten Elektrolyten.

---

[1]) Beim NH_4NO_3 ist das ausgezogene Kurvenstück im verdünnten Gebiet unterhalb $C_g \sim 1$ nach Messungen von W. Geffcken und A. Kruis (XXIX) gezeichnet. Vgl. dazu auch die anschliessende XLIII. Mitteilung von Fajans und Lühdemann.

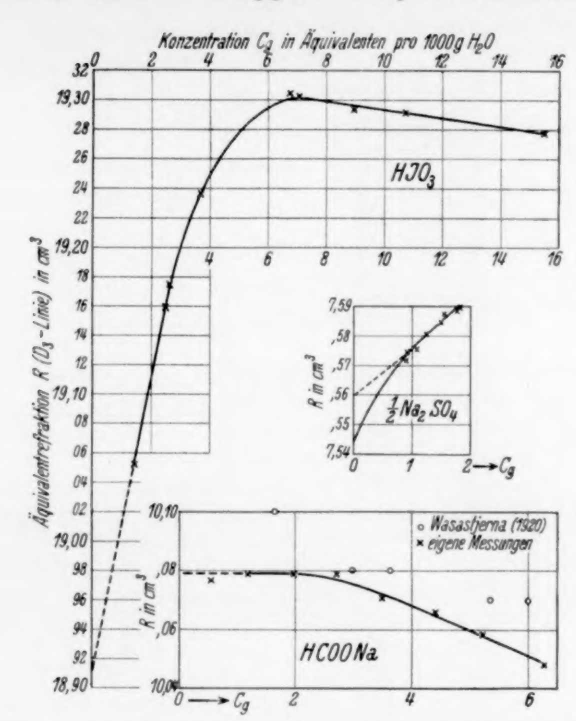


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von gelösten HJO_3, Na_2SO_4[1]), $HCOONa$.

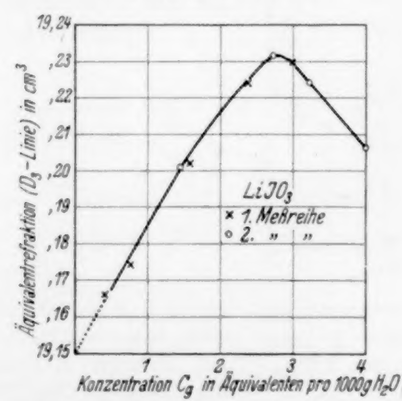


Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von $LiJO_3$ in Lösung.

---

[1]) Beim Na_2SO_4 ist das ausgezogene Kurvenstück im verdünnten Gebiet unterhalb $C_g \sim 1$ nach Messungen von A. Kruis (Dissertation München 1934) gezeichnet. Vgl. dazu auch die anschliessende XLIII. Mitteilung von Fajans und Lühdemann.

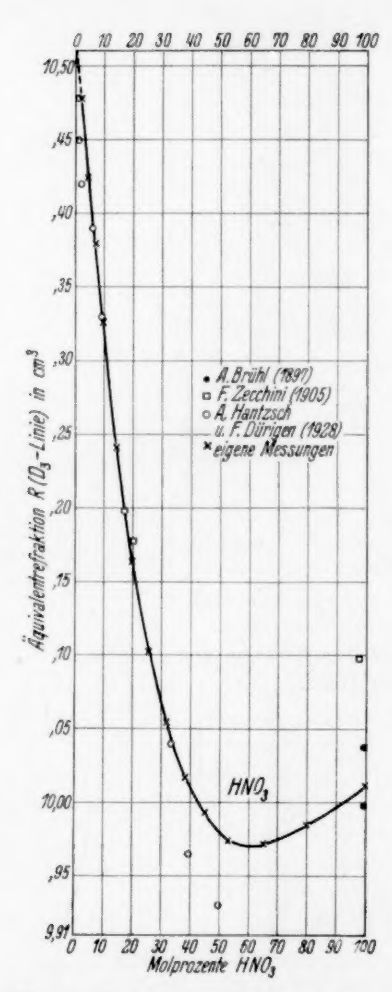


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion (D_3-Linie) wässeriger Lösungen von HNO_3.

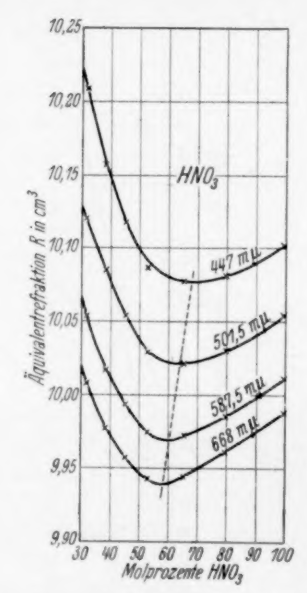


Fig. 5. Konzentrationsgang und Lage des Minimums der Äquivalentrefraktion konzentrierter wässeriger Lösungen von HNO_3 für vier Heliumlinien (genauere Wellenlängenangabe, vgl. S. 141).

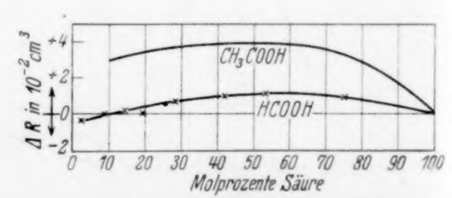


Fig. 6. Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Äquivalentrefraktion (D_3-Linie) von $HCOOH$ in Gemischen mit Wasser. (Zum Vergleich CH_3COOH nach H. Kohner und M. L. Gressmann [XII]).

Konzentrationsgänge noch grösser[1]) und es seien hier nur die Literaturstellen angegeben[2]).

Die Extrapolation der gemessenen Konzentrationsgänge auf $C = 0$ und die Frage der Additivität der Werte der Äquivalentrefraktionen bei grösseren Konzentrationen ist in der anschliessenden Arbeit mit K. FAJANS diskutiert.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde freundliche Förderung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

[1]) Die Gründe für die Unvollkommenheit der älteren Messungen sind in der XIV. Mitteilung von K. FAJANS und H. KOHNER näher diskutiert.

[2]) BRÜHL, J. W., Z. physik. Chem. **22** (1897) 393 (HNO_3). CHÉNEVEAU, C., Ann. Chim. Physique (8) **12** (1907) 217 (Na_2SO_4, NH_4NO_3, HNO_3). DINKHAUSER, J., Ber. Wien. Akad. IIa **114** (1905) 1001 ($CdCl_2$, NH_4NO_3, HNO_3). GETMAN, F. H. und GILROY, H. T., Amer. chem. J. **48** (1912) 141 ($CdCl_2$). HANTZSCH A. und DÜRIGEN, F., Z. physik. Chem. **136** (1928) 1 (HJ, HNO_3, $HCOOH$). HEYDWEILLER, A., Physik. Z. **26** (1925) 526 ($CdCl_2$, Na_2SO_4, HJ, HJO_3, $LiJO_3$, $HCOONa$). HOMFRAY, I. F., J. chem. Soc. London **87** (1905) 1436 ($HCOOH$). LE BLANC, M. und ROHLAND, P., Z. physik. Chem. **19** (1896) 261 ($CdCl_2$, $HCOOH$, $HCOONa$, HNO_3). WASASTJERNA, J. A., Act. Soc. Scient. Fenn. **50** (1920) 61 ($HCOONa$). ZECCHINI, F., Gazz. chim. Ital. **35** (II) (1905) 70 (HNO_3).

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Zur Frage der Nichtadditivität der Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte bei grösseren Konzentrationen.

Von

K. Fajans und **R. Lühdemann.**

XLIII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen"[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 35.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte in wässerigen Lösungen im verdünnten Gebiet unterhalb $C_g = 1\cdot5$ Äquivalent/1000 g H_2O bis hinab zu $C = 0\cdot01$ ist bis jetzt im hiesigen Institut nur für 6 Elektrolyte (vgl. Tabelle 1) untersucht worden. Deshalb werden hier zur Prüfung auf Additivität der Refraktion für $C = 0$ und zur Ableitung der Einzelwerte der Ionenrefraktionen einstweilen die durch Extrapolation der Refraktionsgänge im konzentrierten Gebiet oberhalb $C_g = 1\cdot5$ erhaltenen Werte benutzt. Die Abweichungen dieser extrapolierten Werte von der Additivität betragen bei 29 Elektrolyten höchstens 0·04 cm³, im Mittel $0\cdot01_4$ cm³ und liegen ganz innerhalb der Unsicherheit der Messungen und des benutzten Extrapolationsverfahrens. Dagegen wird an Hand einiger Beispiele gezeigt, dass bei grösseren Konzentrationen weder die Werte der Äquivalentrefraktion selbst noch die Stärke der Konzentrationsgänge allgemein additiv sind, sondern dass letztere individuelle Züge aufweisen.

1. Die Extrapolation der Refraktionsgänge auf $C = 0$ und die Einzelwerte der Ionenrefraktionen.

Die in früheren Arbeiten für viele Elektrolyte oberhalb von $C_g > 1$ bis 2 gefundene, angenähert lineare Abhängigkeit der Äquivalentrefraktion von C_g schien eine lineare Extrapolation dieser Konzentrationsgänge auf $C = 0$ zu rechtfertigen. Für die so resultierenden Werte hat sich die Additivität der Äquivalentrefraktionen, welche ja bei unendlicher Verdünnung streng gelten muss, in der Tat innerhalb der geringen Versuchsfehler als erfüllt erwiesen[2]. Doch wurde in XIV, S. 249 ausdrücklich betont, dass dies nicht als genügender Beweis für die Richtigkeit dieses Extrapolationsverfahrens angesehen werden darf und es haben die inzwischen im verdünnten Gebiet bis

---

[1]) Eine Zusammenstellung der im folgenden zitierten früheren Mitteilungen befindet sich in der voranstehenden XLII. Mitteilung von Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 133. [2]) Vgl. z. B. Fajans, K. und Kohner, H., XIV, S. 248.

$C = 0{\cdot}01$ hinab von W. GEFFCKEN, A. KRUIS, CH. BECKMANN und D. PRICE[1]) ausgeführten Messungen der Dichte und der Brechungsindices ergeben, dass unterhalb $C_g \sim 1$ bis 2 der Refraktionsgang mehr oder weniger grosse Abweichungen von dem Verlauf im konzentrierten Gebiet aufweisen kann[2]). Von den sechs bis jetzt im verdünnten Gebiet im hiesigen Institut untersuchten Salzen ($NaCl$, KCl, $SrCl_2$, $NaBr$, NH_4NO_3, Na_2SO_4) schliesst sich nur beim NH_4NO_3 der Gang im verdünnten Gebiet bis hinab zu $C = 0{\cdot}01$ ohne eine wesentliche Richtungsänderung an den in der voranstehenden Arbeit von LÜHDEMANN für $C_g > 1$ untersuchten Verlauf an (vgl. XLII, Fig. 1 und XXIX, Fig. 5), der übrigens im konzentrierten Gebiet eine erhebliche Abweichung von der Linearität aufweist. Bei Na_2SO_4, für welches $\Delta R/\Delta C$ positiv ist, wurde von A. KRUIS gefunden, dass der von $C_g = 2$ bis 1 stattfindende, angenähert lineare Abfall der Refraktion (vgl. Fig. 2)[3]) zwischen $C_g = 1$ und $0{\cdot}01$ steiler wird, so dass sich für $C = 0$ aus Messungen im verdünnten Gebiet ein kleinerer Wert der Äquivalentrefraktion ergibt, als man aus der Extrapolation des Verlaufes bei $C_g > 1$ folgern würde. Eine Änderung des Vorzeichens von $\Delta R/\Delta C$ tritt aber auch hier nicht ein. Dagegen ergab sich für die vier übrigen Salze, für welche im konzentrierten Gebiet $\Delta R/\Delta C$ negativ ist, bei Werten von C um 1 ein Maximum von R und dann ein Abfall mit steigender Verdünnung.

Da sich für diese sechs Salze die Extrapolation auf $C = 0$ nur auf das kleine Gebiet unterhalb $C = 0{\cdot}01$ erstreckt, kann man die so resultierenden Werte als die wahren Werte von R_0 ansehen. In der folgenden Tabelle 1 sind nun für die erwähnten sechs Salze diese R_0-Werte[4]) verglichen mit den sich auf Grund der Extrapolation des Ganges im konzentrierten Gebiet für $C = 0$ ergebenden Werten (R_{extr}) bzw. mit denjenigen, welche für $C_g = 1{\cdot}5$ ($R_{1\cdot5}$) gelten.

---

[1]) Mitteilungen XXIII, XXIX, XXXIX und die noch nicht veröffentlichte Dissertation von A. KRUIS, München 1934, aus welcher einige der im folgenden benutzten Daten entnommen sind. [2]) Zu einem in qualitativer Hinsicht gleichen Ergebnis sind unabhängig A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHEWER, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 412, gelangt durch Kombination ihrer eigenen Messungen der Brechungsindices mit anderweitigen der Dichte. Vgl. diesbezüglich und über die in quantitativer Hinsicht noch bestehenden erheblichen Unterschiede gegen die hiesigen Messungen auch FAJANS und GEFFCKEN, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 428 und die Diskussion in Physik. Z. d. Sowjetunion **5** (1934) 154 bis 168. [3]) Vgl. die vorangehende XLII. Mitteilung. [4]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn A. KRUIS.

Tabelle 1. Differenzen $R_{extr} - R_0$ und $R_{1 \cdot 5} - R_0$ (für die D_3-Linie und 25·0°) in cm³.

	$NaCl$	KCl	$NaBr$	$\frac{1}{2}\, SrCl_2$	NH_4NO_3	$\frac{1}{2}\, Na_2SO_4$
$R_{extr} - R_0$	$0 \cdot 03_9$	$0 \cdot 03_3$	$0 \cdot 04_6$	$0 \cdot 02_1$	0·00	$0 \cdot 01_5$
$R_{1 \cdot 5} - R_0$	$0 \cdot 01_5$	$0 \cdot 02_1$	$0 \cdot 01_0$	$-0 \cdot 01_1$	$-0 \cdot 02_1$	$0 \cdot 04_0$

Wenn es sich auch, wie ersichtlich, nur um geringe Abweichungen zwischen R_0 und R_{extr} handelt, werden, wie schon in XXX, S. 123 erwähnt worden ist, die dort angegebenen Einzelwerte für die Ionenrefraktionen noch eine gewisse Korrektur erfahren müssen, wenn eine grössere Anzahl von Elektrolyten im verdünnten Gebiet untersucht sein wird. Für eine provisorische, möglichst einheitliche Zusammenstellung solcher Werte auf Grund des heutigen Standes könnte man ja, unter Verzicht auf eine Extrapolation, sich auf die Angabe der Werte etwa für $C_g = 1 \cdot 5$ beschränken. Für $NaCl$, KCl, $NaBr$, $SrCl_2$ käme man so, wie der Vergleich der Werte von $R_{1 \cdot 5} - R_0$ und $R_{extr} - R_0$ in Tabelle 1 zeigt, den wahren Werten R_0 sogar etwas näher als auf Grund der bisherigen Extrapolation der Gänge im konzentrierten Gebiet. Für NH_4NO_3 und Na_2SO_4 sind aber die in letzter Weise extrapolierten Werte von R_{extr} den von R_0 wiederum näher als diejenigen von $R_{1 \cdot 5}$, so dass es vorerst nicht lohnend erscheint, die bisherige Grundlage der Ableitung dieser Einzelwerte zu ändern. Es sind deshalb in der Tabelle 2 für die Äquivalentrefraktion der in Wasser gelösten Ionen (D-Linie und 25·00°)[1]) diejenigen Werte angegeben, die sich unter Heranziehung aller bisher gemessenen Elektrolyte[2])

Tabelle 2. Äquivalentrefraktion R (D-Linie) von in Wasser gelösten Ionen[3]) bei 25° C, bezogen auf $R_{Na^+} = 0 \cdot 200$ cm³.

H^+	−0·52	$\frac{1}{2}\, Ca^{2+}$	$0 \cdot 35_5$	F^-	$2 \cdot 60_5$	ClO_4^-	13·24
Li^+	−0·32	$\frac{1}{2}\, Sr^{2+}$	$0 \cdot 94_5$	Cl^-	9·06	$HCOO^-$	9·88
$\mathbf{Na^+}$	**0·200**	$\frac{1}{2}\, Ba^{2+}$	$2 \cdot 18_5$	Br^-	$12 \cdot 66_5$	$\frac{1}{2}\, CO_3^{2-}$	6·07
K^+	$2 \cdot 25_5$	$\frac{1}{2}\, Zn^{2+}$	$0 \cdot 30_5$	J^-	19·22	$\frac{1}{2}\, SO_4^{2-}$	7·36
Rb^+	3·79	$\frac{1}{2}\, Cd^{2+}$	1·16	OH^-	5·15		
Cs^+	$6 \cdot 53_5$	$\frac{1}{2}\, Hg^{2+}$	2·80	NO_3^-	$11 \cdot 01_5$		
NH_4^+	$4 \cdot 31_5$	$\frac{1}{3}\, Al^{3+}$	−0·83	JO_3^-	19·45		

[1]) Auch alle übrigen in dieser Mitteilung benutzten Refraktionswerte gelten für 25·0° und die D- bzw. D_3-Linie, zwischen welchen kein Unterschied gemacht wird. [2]) Auf das benutzte Mittlungsverfahren sei hier nicht näher eingegangen, da es nicht sehr wesentlich von dem in XI, S. 116 angegebenen abwich, es sei nur erwähnt, dass weniger sicheren Werten ein kleineres Gewicht beigelegt wurde. [3]) Auf Grund der Extrapolation auf $C = 0$ der für $C_g > 1 \cdot 5$ gemessenen Konzentrationsgänge. Wegen der Begründung des Wertes $R_{Na^+} = 0 \cdot 200$ vgl. FAJANS, K., XXX.

durch Extrapolation auf $C=0$ der Gänge im Gebiet oberhalb $C_g=1·5$ und, wie bisher auf der Grundlage $R_{Na^+}=0·200$, ergeben.

2. Prüfung auf Additivität der für $C=0$ extrapolierten Refraktionswerte starker Elektrolyte.

Die wahren für $C=0$ geltenden Werte müssten sich als streng additiv erweisen. Um zu zeigen, inwieweit diese Forderung von den in der eben erläuterten Weise für die bis jetzt untersuchten Elektrolyte extrapolierten Werten erfüllt wird[1]), wurden in Tabelle 3 diese R_{extr} mit der Summe der in Tabelle 2 zusammengestellten gemittelten Einzelrefraktionen für das betreffende Kation und Anion verglichen. Die Abweichungen bei den entsprechenden 29 Wertepaaren[2]) betragen

Tabelle 3. Vergleich der für $C=0$ extrapolierten[3]) und additiv berechneten Äquivalentrefraktionen.

	KF	HCl	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$RbCl$	$CsCl$
R_0 extr.	4·86	8·54	8·76	9·26$_5$	11·32	12·85$_5$	15·60
R_0 ber.	—	8·54	8·74	9·26	11·31$_5$	—	—

	NH_4Cl	$^1/_2\,CaCl_2$	$^1/_2\,SrCl_2$	$^1/_2\,BaCl_2$	$^1/_2\,CdCl_2$	$^1/_3\,AlCl_3$
R_0 extr.	13·37$_5$	9·42	10·01	11·24$_5$	10·22	8·21
R_0 ber.	13·37$_5$	—	—	11·24$_5$	—	8·23

	$NaBr$	KBr	HJ	NaJ	KJ	$LiOH$	$NaOH$
R_0 extr.	12·85$_5$	14·92$_5$	18·74	19·38	21·46$_5$	4·82	5·36
R_0 ber.	12·86$_5$	14·92	18·70	19·42	21·47$_5$	4·83	5·35

	HNO_3	$NaNO_3$	KNO_3	NH_4NO_3	HJO_3	$LiJO_3$	$HClO_4$
R_0 extr.	10·51	11·21	13·25	15·31	18·91	19·15	12·71$_5$
R_0 ber.	10·49$_5$	11·21$_5$	13·27	15·33	18·93	19·13	12·72

	$LiClO_4$	$NaClO_4$	$^1/_2\,Ba(ClO_4)_2$	$^1/_3\,Al(ClO_4)_3$	$^1/_2\,Hg(ClO_4)_2$
R_0 extr.	12·90$_5$	13·44$_5$	15·44	12·40$_5$	16·04
R_0 ber.	12·92	13·44	15·42$_5$	12·41	—

	$HCOONa$	$^1/_2\,Na_2CO_3$	$^1/_2\,H_2SO_4$	$^1/_2\,Li_2SO_4$	$^1/_2\,Na_2SO_4$
R_0 extr.	10·08	6·27	(6·80)	7·08	7·56
R_0 ber.	—	—	6·84	7·04	7·56

	$^1/_2\,(NH_4)_2SO_4$	$^1/_6\,Al_2(SO_4)_3$	$^1/_2\,ZnSO_4$
R_0 extr.	11·70	6·57	7·66$_5$
R_0 ber.	11·67$_5$	6·53	—

[1]) Vgl. die früheren Vergleiche in XI, 117; XIV, 249; XXI, 359. [2]) Der eingeklammerte extrapolierte Wert für $^1/_2\,H_2SO_4$ (6·80) wurde weder bei der Ableitung der Ionenrefraktionen herangezogen, noch bei der obigen Zusammenstellung mitgezählt, da in der Schwefelsäure in dem in XII gemessenen Gebiet oberhalb $C_g=1·5$ die Assoziation zu HSO_4^- praktisch vollständig ist, so dass die Extrapolation nicht den Wert für $^1/_2\,SO_4^{2-}+H^+$ liefern kann. [3]) Vgl. Fussnote zur Tabelle 2.

maximal 0·04 cm³, im Mittel $0·01_4$ cm³. Es sei daran erinnert (vgl. IX), dass diese Abweichungen der Absolutwerte der Refraktion von der Additivität ausser durch die Unsicherheit der Extrapolation auch durch die Messfehler und die Analysenfehler bedingt werden. Es dürfte deshalb kein Zufall sein, dass die vier grössten Abweichungen um 0·04 cm³ bei folgenden Stoffen auftreten: bei $^1/_2\,Li_2SO_4$, $^1/_6\,Al_2(SO_4)_3$, welche zu den ersten von KOHNER (IX) gemessenen Substanzen gehören, bei NaJ, bei welchem die Bestimmung der absoluten Konzentration mit einer kleinen Unsicherheit behaftet war (vgl. XI, S. 102), und bei HJ, bei welchem (ähnlich wie bei NaJ) die Extrapolation wegen des sehr starken Ganges (vgl. XLII, Fig. 1) sich über etwa 0·1 cm³ erstreckt. Rechnet man diese vier Elektrolyte nicht mit, so beträgt die grösste Abweichung in Tabelle 3 nur 0·025 cm³ [bei $^1/_2\,(NH_4)_2SO_4$], die mittlere $0·01_1$ cm³. Man kann daraus schliessen, dass für ein individuelles, nicht additives Verhalten der Konzentrationsgänge unterhalb $C_g = 1·5$ nur ein sehr geringer Spielraum vorhanden ist.

3. Beispiele für Nichtadditivität der Refraktion starker Elektrolyte bei grösseren Konzentrationen.

Nach BRODSKY und SCHERSCHEWER[1]) soll die Additivität der im hiesigen Laboratorium gemessenen Refraktionswerte für grössere Konzentrationen (bis $C = 6$) mit derselben Annäherung erfüllt sein, wie für $C = 0$. Dass dies sicherlich nicht allgemein der Fall ist, sei hier einerseits in Tabelle 4 an Hand der von diesen Autoren selbst herangezogenen Kombination der Salze $NaCl$ (XIX), $NaNO_3$ (XI), NH_4Cl (XX), NH_4NO_3 (XXIX, XLII), andererseits in Tabelle 5 am Beispiel von $LiClO_4$ (XI), $NaClO_4$ (XIX) und der noch nicht veröffentlichten Messungen von H. J. FAULL an $LiOH$ und $NaOH$ gezeigt.

Wie ersichtlich, stimmen für $C = 0$ die Differenzwerte $R_{NH_4^+} - R_{Na^+}$ für Chloride (4·11) und Nitrate (4·10) bzw. die Werte von $R_{Na^+} - R_{Li^+}$

Tabelle 4. Zunahme der Abweichungen der Refraktion von der Additivität mit der Konzentration. $R_{NH_4^+} - R_{Na^+}$ in cm³.

C_g	0[2])	2	4	5
Cl^-	4·11	$4·11_8$	$4·12_4$	$4·12_7$
Δ	**0·01**	**$0·03_4$**	**$0·05_0$**	**$0·05_8$**
NO_3^-	4·10	$4·08_4$	$4·07_4$	$4·06_9$

[1]) BRODSKY, A. E. und SCHERSCHEWER, J. M., Physik. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 158. [2]) Auf Grund der Werte der Tabelle 3.

Tabelle 5. Prüfung auf Additivität der Werte R_0 extr., R_5 und der Stärke der Konzentrationsgänge.

C_g	0 [1]	$\Delta R / \Delta C_g$	5
$NaClO_4$	$13{\cdot}44_5$	**+ 0·008**	$13{\cdot}48_7$
$LiClO_4$	$12{\cdot}90_5$	**+ 0·009**	$12{\cdot}94_8$
$Na^+ - Li^+$	0·54		$0{\cdot}53_9$
Δ	**0·00**		**0·11**
$Na^+ - Li^+$	0·54		$0{\cdot}65_0$
$LiOH$	4·82	**− 0·018**	$4{\cdot}73_1$
$NaOH$	5·36	**+ 0·004**	$5{\cdot}38_1$

für die Perchlorate (0·54) und Hydroxyde (0·54) sowohl untereinander als auch mit den aus den mittleren Ionenrefraktionen der Tabelle 2 folgenden Differenzwerten $4{\cdot}11_5$ bzw. 0·52 innerhalb der Unsicherheit dieser extrapolierten Werte ganz überein. Dagegen nimmt mit steigender Konzentration, trotz der kleineren Messfehler, in Tabelle 4 die Abweichung Δ zwischen den Chloriden und Nitraten systematisch zu[2]) und in Tabelle 5 erreicht die analoge Abweichung zwischen den Hydroxyden und Perchloraten für $C_g = 5$ den Wert von 0·11 cm³, der bei weitem die bei dieser hohen Konzentration nur geringe Unsicherheit übersteigt. Es muss deshalb nochmals[3]) hervorgehoben werden, dass von einer allgemeinen Additivität der Refraktion starker Elektrolyte bei grossen Konzentrationen nicht die Rede sein kann.

Während nun die Prüfung auf Additivität der für $C = 0$ erhaltenen Werte nur über die Genauigkeit der Messungen und die Zuverlässigkeit der Extrapolation Aufschluss erteilen kann, lässt sich aus den die Versuchsfehler mit Sicherheit überschreitenden Abweichungen von der Additivität der Werte für grössere Konzentrationen schliessen, dass die Stärke der Konzentrationsgänge selbst nicht additiv ist, sondern individuelle Züge aufweist, was mit der Deutung dieser Gänge natürlich in einem mehr unmittelbaren Zusammenhang steht als das Verhalten der Absolutwerte der Refraktion.

4. Beispiele für Nichtadditivität der Stärke der Konzentrationsgänge der Refraktion.

Diese Nichtadditivität der Stärke der Gänge lässt sich in einer Reihe von Fällen bereits an Hand eines qualitativen Vergleichs der Abstufung der Steilheit dieser Gänge bei entsprechenden Salzpaaren

[1]) Auf Grund der Werte der Tabelle 3. [2]) Der Grund dafür ist aus Fig. 1 zu ersehen. [3]) Fajans, K. und Geffcken, W., Physik. Z. d. Sowjetunion **5** (1934) 163.

maximal 0·04 cm³, im Mittel 0·01$_4$ cm³. Es sei daran erinnert (vgl. IX), dass diese Abweichungen der Absolutwerte der Refraktion von der Additivität ausser durch die Unsicherheit der Extrapolation auch durch die Messfehler und die Analysenfehler bedingt werden. Es dürfte deshalb kein Zufall sein, dass die vier grössten Abweichungen um 0·04 cm³ bei folgenden Stoffen auftreten: bei $^1/_2\,Li_2SO_4$, $^1/_6\,Al_2(SO_4)_3$, welche zu den ersten von KOHNER (IX) gemessenen Substanzen gehören, bei NaJ, bei welchem die Bestimmung der absoluten Konzentration mit einer kleinen Unsicherheit behaftet war (vgl. XI, S. 102), und bei HJ, bei welchem (ähnlich wie bei NaJ) die Extrapolation wegen des sehr starken Ganges (vgl. XLII, Fig. 1) sich über etwa 0·1 cm³ erstreckt. Rechnet man diese vier Elektrolyte nicht mit, so beträgt die grösste Abweichung in Tabelle 3 nur 0·025 cm³ [bei $^1/_2\,(NH_4)_2SO_4$], die mittlere 0·01$_1$ cm³. Man kann daraus schliessen, dass für ein individuelles, nicht additives Verhalten der Konzentrationsgänge unterhalb $C_g = 1·5$ nur ein sehr geringer Spielraum vorhanden ist.

3. Beispiele für Nichtadditivität der Refraktion starker Elektrolyte bei grösseren Konzentrationen.

Nach BRODSKY und SCHERSCHEWER[1]) soll die Additivität der im hiesigen Laboratorium gemessenen Refraktionswerte für grössere Konzentrationen (bis $C = 6$) mit derselben Annäherung erfüllt sein, wie für $C = 0$. Dass dies sicherlich nicht allgemein der Fall ist, sei hier einerseits in Tabelle 4 an Hand der von diesen Autoren selbst herangezogenen Kombination der Salze $NaCl$ (XIX), $NaNO_3$ (XI), NH_4Cl (XX), NH_4NO_3 (XXIX, XLII), andererseits in Tabelle 5 am Beispiel von $LiClO_4$ (XI), $NaClO_4$ (XIX) und der noch nicht veröffentlichten Messungen von H. J. FAULL an $LiOH$ und $NaOH$ gezeigt.

Wie ersichtlich, stimmen für $C = 0$ die Differenzwerte $R_{NH_4^+} - R_{Na^+}$ für Chloride (4·11) und Nitrate (4·10) bzw. die Werte von $R_{Na^+} - R_{Li^+}$

Tabelle 4. Zunahme der Abweichungen der Refraktion von der Additivität mit der Konzentration. $R_{NH_4^+} - R_{Na^+}$ in cm³.

C_g	0[2])	2	4	5
Cl^-	4·11	4·11$_8$	4·12$_4$	4·12$_7$
Δ	**0·01**	**0·03$_4$**	**0·05$_0$**	**0·05$_8$**
NO_3^-	4·10	4·08$_4$	4·07$_4$	4·06$_9$

[1]) BRODSKY, A. E. und SCHERSCHEWER, J. M., Physik. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 158. [2]) Auf Grund der Werte der Tabelle 3.

Tabelle 5. Prüfung auf Additivität der Werte R_0 extr., R_5 und der Stärke der Konzentrationsgänge.

C_g		0 [1]	$\Delta R/\Delta C_g$	5
$NaClO_4$		$13{\cdot}44_5$	**+0·008**	$13{\cdot}48_7$
$LiClO_4$		$12{\cdot}90_5$	**+0·009**	$12{\cdot}94_8$
$Na^+ - Li^+$		0·54		$0{\cdot}53_9$
	Δ	**0·00**		**0·11**
$Na^+ - Li^+$		0·54		$0{\cdot}65_0$
$LiOH$		4·82	**−0·018**	$4{\cdot}73_1$
$NaOH$		5·36	**+0·004**	$5{\cdot}38_1$

für die Perchlorate (0·54) und Hydroxyde (0·54) sowohl untereinander als auch mit den aus den mittleren Ionenrefraktionen der Tabelle 2 folgenden Differenzwerten $4{\cdot}11_5$ bzw. 0·52 innerhalb der Unsicherheit dieser extrapolierten Werte ganz überein. Dagegen nimmt mit steigender Konzentration, trotz der kleineren Messfehler, in Tabelle 4 die Abweichung Δ zwischen den Chloriden und Nitraten systematisch zu[2]) und in Tabelle 5 erreicht die analoge Abweichung zwischen den Hydroxyden und Perchloraten für $C_g = 5$ den Wert von 0·11 cm³, der bei weitem die bei dieser hohen Konzentration nur geringe Unsicherheit übersteigt. Es muss deshalb nochmals[3]) hervorgehoben werden, dass von einer allgemeinen Additivität der Refraktion starker Elektrolyte bei grossen Konzentrationen nicht die Rede sein kann.

Während nun die Prüfung auf Additivität der für $C = 0$ erhaltenen Werte nur über die Genauigkeit der Messungen und die Zuverlässigkeit der Extrapolation Aufschluss erteilen kann, lässt sich aus den die Versuchsfehler mit Sicherheit überschreitenden Abweichungen von der Additivität der Werte für grössere Konzentrationen schliessen, dass die Stärke der Konzentrationsgänge selbst nicht additiv ist, sondern individuelle Züge aufweist, was mit der Deutung dieser Gänge natürlich in einem mehr unmittelbaren Zusammenhang steht als das Verhalten der Absolutwerte der Refraktion.

4. Beispiele für Nichtadditivität der Stärke der Konzentrationsgänge der Refraktion.

Diese Nichtadditivität der Stärke der Gänge lässt sich in einer Reihe von Fällen bereits an Hand eines qualitativen Vergleichs der Abstufung der Steilheit dieser Gänge bei entsprechenden Salzpaaren

[1]) Auf Grund der Werte der Tabelle 3. [2]) Der Grund dafür ist aus Fig. 1 zu ersehen. [3]) FAJANS, K. und GEFFCKEN, W., Physik. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 163.

nachweisen. So ist schon mehrmals (vgl. z. B. XXI) darauf hingewiesen worden, dass für die Stärke der negativen Gänge gilt:

$$NaCl > KCl \text{ und } NaJ < KJ \text{ (vgl. XLII, Fig. 1).}$$

In Fig. 1 der vorliegenden Mitteilung[1]) lässt sich entsprechend ablesen[2]):

$$NaNO_3 \ll NH_4NO_3 \text{ und } NaCl > NH_4Cl.$$

Es sei dabei betont, dass, wie aus der geringen Streuung der Messpunkte hervorgeht, über die Gültigkeit der obigen Ungleichungen nicht der geringste Zweifel bestehen kann.

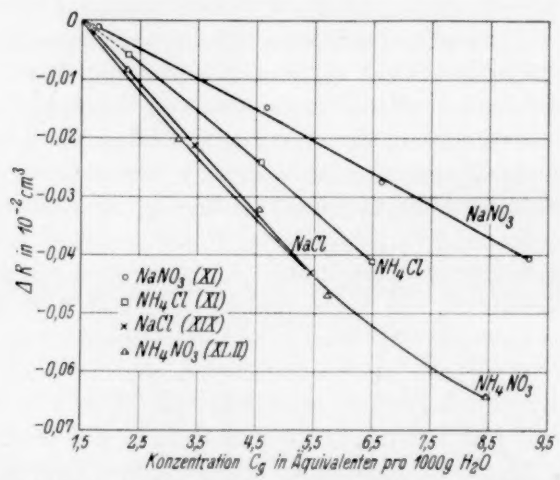


Fig. 1. Nichtadditivität der Stärke der Konzentrationsgänge der Refraktion bei $NaCl$, $NaNO_3$, NH_4Cl, NH_4NO_3.

Als weniger ausgesprochen, aber noch nachweisbar, ergibt sich aus früheren Messungen die Abweichung von der Additivität der Stärke der Gänge für $NaCl$, $NaClO_4$ (XIX), $^1/_2\ BaCl_2$ (XX, XXI), $^1/_2\ Ba(ClO_4)_2$ (IX). Der Gang ist bei den Perchloraten für das Bariumsalz eben merklich positiver als für das Natriumsalz, bei den Chloriden deutlich negativer.

Sehr überzeugend wiederum sind auf Grund von neuen Resultaten folgende zwei Beispiele. Wie man aus Fig. 1 in XLII ersehen

[1]) Um die für NH_4Cl und $NaNO_3$ noch unsichere Extrapolation auf $C = 0$ zu vermeiden, ist bei der Darstellung der Gänge in Fig. 1 die Refraktion bei grösseren Konzentrationen auf diejenige für $C_g = 1{\cdot}5$ bezogen worden. [2]) Vgl. auch den zahlenmässigen Vergleich bei Geffcken, W. und Kruis, A., Physik. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 156, sowie Tabelle 4 der vorliegenden Arbeit.

kann, ist der negative Gang bei HNO_3 sehr viel stärker als bei KNO_3, dagegen besteht zwischen HJ und KJ nur ein geringer Unterschied in der Steilheit der Gänge. Besonders auffällig ist auch in qualitativer Hinsicht das Verhalten der in Tabelle 5 angeführten Elektrolyte. Während $NaClO_4$ und $LiClO_4$ einen nahezu gleich starken positiven Gang ($\Delta R/\Delta C_g = +0{\cdot}008$ bis 9) aufweisen, ist der Gang bei $NaOH$ ebenfalls positiv ($+0{\cdot}004$), bei $LiOH$ dagegen negativ ($-0{\cdot}018$).

Gewisse in der Literatur zu findende Ansichten[1]) haben uns veranlasst, etwas eingehender als in früheren Arbeiten zu zeigen, dass die Stärke der Refraktionsgänge nicht allgemein additiv ist und dass deshalb, da ja für $C=0$ die Additivität streng gelten muss, auch die Refraktion bei grösseren Konzentrationen nicht allgemein additiv sein kann. Doch sei hervorgehoben, dass die Methode der Prüfung auf Additivität, bei der ja mindestens vier Elektrolyte herangezogen werden müssen und durch die Differenzbildung viele charakteristische Züge verwischt werden, sehr wenig geeignet ist, um einen Aufschluss über die Ursachen der Änderung der scheinbaren Äquivalentrefraktion gelöster Elektrolyte mit der Konzentration zu geben[2]). Wir halten nach wie vor die bis jetzt befolgte Methode für die richtigere, bei der das Vorzeichen und die Steilheit der Gänge an Hand der massgebenden Eigenschaften Ladung, Grösse, Struktur der Elektronenhülle und Deformierbarkeit der beteiligten Ionen betrachtet und auch das osmotische Verhalten der betreffenden Elektrolyte zum Vergleich herangezogen wird.

Auf dieser Grundlage wird in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit eine nähere Diskussion auch der in der vorhergehenden XLII. Mitteilung gewonnenen neuen Ergebnisse erfolgen, insbesondere sollen die dort zum Vorschein kommenden individuellen Züge in der Abstufung der Konzentrationsgänge der Refraktion sowie die Minima der Refraktion bei den starken Säuren zur Sprache kommen.

---

[1]) Brodsky, A. E. und Scherschewer, J. M., Physik. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 167. [2]) So schreiben Brodsky und Scherschewer, loc. cit. „Bei der Zusammenstellung sämtlicher Refraktionsdifferenzen lässt sich keine Abhängigkeit der Genauigkeit der Additivität bei endlichen Konzentrationen von der Deformierbarkeit der Ionen bemerken.“ Ein Blick auf die Fig. 1 in XLII zeigt aber z. B. für den Fall von HCl und HJ von neuem eindeutig, dass, wie in zahlreichen anderen Fällen, auch hier die Stärke des negativen Ganges mit der Deformierbarkeit des Anions zunimmt.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.